Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2003－21883(P2003－21883A)	Japan Unexamined Patent Publication 2003 - 21883 (TRANSLATION STALLEDP2003 - 21883A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年1月24日(2003. 1. 24)	Heisei 15 year January 24 day (2003.1 . 24)

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年1月24日(2003. 1. 24)	Heisei 15 year January 24 day (2003.1 . 24)

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
膜強度を改良した熱現像感光材料	**PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIAL WHICH IMPROVES FILM STRENGTH**
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
G03C 1/498 502	G03C 1/4 98 502
【FI】	[FI]
G03C 1/498 502	G03C 1/4 98 502
【請求項の数】	[Number of Claims]
7	7
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
17	17
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]
2H123	2 H123
【Fターム(参考)】	[F Term (For Reference)]
2H123 AB00 AB01 AB03 AB23 AB25 BA00 BA12 BB00 BB26 CB00 CB03	2 H123 AB00 AB01 AB03 AB23 AB25 BA 00 BA 12 BB00 BB26 CB00 CB03

Filing

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested

(21)【出願番号】

特願2001－207756（Ｐ2001－207756）

(22)【出願日】

平成１３年7月9日(2001．7．9)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000001270

【氏名又は名称】

コニカ株式会社

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿１丁目26番2号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

羽生 武

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

高い画像濃度で、好ましいコントラストを有する高画質の画像が得られ、しかも高湿度下の保存安定性がよく、更に傷の付きにくい熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】

支持体に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、この有機銀塩の還元剤および結合剤を１つの層、或いは複数の層中にそれぞれ含有してなる熱現像感光材料において、該層又は該層に隣接する層の少なくとも１層に、下記一般式(1)で示されるアミン化合物を少なくとも１種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化１】

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2001 - 207756 (P2001 - 207756)

(22) [Application Date]

Heisei 13 year July 9 day (2001.7 . 9)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000001270

[Name]

KONICA CORPORATION (DB 69-055-2815)

[Address]

Tokyo Prefecture Shinjuku-ku Nishishinjuku 1-26-2

(72) [Inventor]

[Name]

Hanyu Takeshi

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Hino City Sakura-cho 1 Konica Corporation (DB 69-055-2815)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

With high image density, image of high image quality which possesses thedesirable contrast is acquired, furthermore storage stability under high humidity isgood, furthermore offers photothermographic material to which damage is difficult tobe done.

[Means to Solve the Problems]

In carrier containing reductant and binder of this organic silver salt of the photosensitive silver halide particle、organic silver salt、 respectively in layer of one. or layer of plural the at least 1 kind it contains amine compound where in said layer or said layer adjacent layers in 1 layer, is shown at least with below-mentioned General Formula (1) in the photothermographic material which becomes, photothermographic material。 which is made feature

[Chemical Formula 1]

一般式(1)

$$\left(Z_1-L_1 \right)_n N$$

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

支持体に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、この有機銀塩の還元剤および結合剤を 1 つの層、或いは複数の層中にそれぞれ含有してなる熱現像感光材料において、該層又は該層に隣接する層の少なくとも 1 層に、下記一般式(1)で示されるアミン化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

In carrier containing reductant and binder of this organic silver salt of the photosensitive silver halide particle、 organic silver salt、 respectively in layer of one, or layer of plural the at least 1 kind it contains amine compound where in said layer or said layer adjacent layers in 1 layer, is shown at least with below-mentioned General Formula (1) in the photothermographic material which becomes, photothermographic material。 which is made feature

【化 1】

[Chemical Formula 1]

一般式(1)

$$\left(Z_1-L_1 \right)_n N$$

〔式中、Z_1 は芳香族基およびヘテロ環基を表し、L_1 は 2 価の連結基を、n は 1~3 を表し、n が 1 または 2 のときは、一般式(1)中の窒素原子が Z_1-L_1-基以外の任意の置換基で置換されてもよい。〕

{When in Formula, Z_1 displays aromatic group and heterocyclic group, as for L_1 connecting group of divalent, as for n displays 1 - 3, the n is 1 or 2, nitrogen atom in General Formula (1) with substituent of the option other than Z_1-L_1-basis optionally substitutable。 }

【請求項 2】

[Claim 2]

一般式(1)で示される化合物の置換基の少なくとも 1 つが耐拡散性基または吸着性基であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

at least one of substituent of compound which is shown with General Formula (1)is diffusion-resistant group or adsorbing group and photothermographic material。 which is stated in Claim 1 which is made feature

【請求項 3】

[Claim 3]

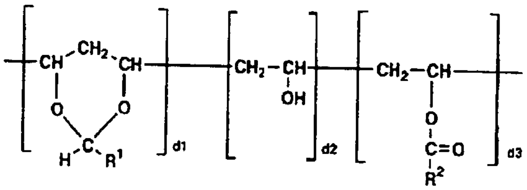
結合剤の少なくとも 1 種が下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

photothermographic material。 which is stated in Claim 1 where at least 1 kind of binder isshown with below-mentioned General Formula (2) and makes feature

【化 2】

[Chemical Formula 2]

一般式(2)



〔式中、R^1およびR^2はアルキル基であり、d1、d2およびd3は組成比を表し、d1は20~96質量%、d2は1~40質量%およびd3は0.1~40質量%を表し、d1+d2+d3は100である。〕

【請求項4】

結合剤の少なくとも1種が下記一般式(3)で示される結合剤であり、かつ該結合剤を0.1質量%~20質量%含有することを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【化3】

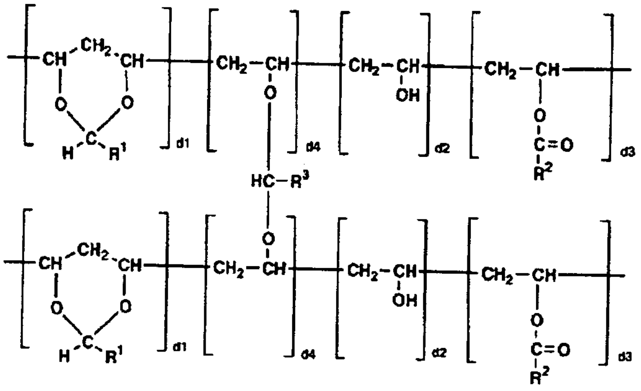
{In Formula, as for R^1 and R^2 with alkyl group , as for d1、d2 and d3 composition ratio is displayed, as for d1 asfor 20 - 96 mass%、d2 as for 1 - 40 mass% and d3 0.1 - 40 mass% aredisplayed, d1+d2+d3 is 100. }

[Claim 4]

With binder where at least 1 kind of binder is shown with thebelow-mentioned general formula (3), at same time said binder 0.1 mass%~20 mass% iscontained photothermographic material。 which is stated in Claim 1 which is madefeature

[Chemical Formula 3]

一般式(3)



〔式中、R^1、R^2、d1、d2およびd3は、一般式(2)と同義であり、R^3はアルキル基を表し、d4は1~40質量%を表し、d1+d2+d3+d4は100である。〕

【請求項5】

感光層または感光層に隣接する層の結合剤にモノマー単位としてスチレン、ブタジエン、アクリル酸エステル中から選ばれる少なくとも1種を含むラテックスを使用したことを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項6】

結合剤がエポキシ化合物、アルコキシシラン化

{In Formula, as for R^1、R^2、d1、d2 and d3, General Formula (2) with beingsynonymous, as for R^3 you display alkyl group, d4 displays1 - 40 mass%, d1+d2+d3+d4 is 100. }

[Claim 5]

latex which includes at least 1 kind which is chosen from in styrene、 butadiene、 acrylic acid ester as monomer unit was used for binder of adjacent layers in photosensitive layer or the photosensitive layer photothermographic material。 which is stated in Claim 1 which is madefeature

[Claim 6]

photothermographic material。 which is stated in Claim 3 or

合物、イソシアナート化合物、ビニルスルホン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤で架橋されることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】

アルコキシシラン化合物が下記一般式(4)で示されることを特徴とする請求項 6 に記載の熱現像感光材料。

【化 4】

一般式(4)

$$\left(R^5O\right)_m Si \left(L_2-R^4\right)_n$$

〔式中、R^4は芳香族基およびヘテロ環基を表し、R^5はアルキル基を表し、L_2は 2 価の連結基を表す。m および n は 1~3 の整数であり、m+n=4 である。〕

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像により画像を形成する熱現像感光材料に関するもので、詳しくは、高感度で、カブリが少なく、保存安定性に優れ、かつ、膜強度が高く傷の付きにくい熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療や印刷の分野で環境保護や作業性の面から感光材料の湿式処理に伴う廃液のでない熱現像感光材料が強く望まれている。

この技術として、例えば、米国特許第 3,152,904 号、同 3,487,075 号及び D.モーガン(Morgan)による「ドライシルバー写真材料(Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials,Marcel Dekker,Inc.第 48 頁,1991)等に記載の方法がよく知られている。

これらの感光材料は通常、80 deg C 以上の温度で現像が行われるので、熱現像感光材料と呼ばれている。

【0003】

4 which crosslinking is done with crosslinking agent of at least 1 kind where binder is chosen from epoxy compound、alkoxysilane compound、 isocyanate compound、 vinyl sulfone compound makes feature

[Claim 7]

photothermographic material。 which is stated in Claim 6 where alkoxysilane compound is shown withbelow-mentioned general formula (4) and makes feature

[Chemical Formula 4]

{In Formula, R^4 displays aromatic group and heterocyclic group, R^5 displays alkyl group, L_2 displays connecting group of divalent. m and n with integer 1 - 3, is m+n=4. }

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention being something regarding photothermographic material which forms image with thermal developing , details, with high sensitivity, fog is little, issuperior in storage stability, at same time, regards photothermographic material to which film strength is difficult to be attached scar highly.

[0002]

[Prior Art]

Recently, photothermographic material which is not waste solution with field of medical careand printing from aspect of environmental protection and workability to accompany wet treatment of photosensitive material is strongly desired.

As this technology, method which is stated in for example U.S. Patent 3,152,904 number and same3,487,075 and with D. Morgan (Morgan) "dry silver photographic material (Dry Silver Photographic Materials)" (handbook of imaging Materials,Marcel Dekker, In c. 4th 8 page,1991) etc is well known.

Because these photosensitive material of usually development are done with temperature 80 deg C or greater, it is called photothermographic material.

[0003]

従来からこのタイプの熱現像感光材料の多くは溶剤塗布で製造されてきた。

その理由は、水系の塗布により現像剤と有機銀塩を混合して塗布した感光層は、水を媒介にして酸化還元反応が徐々に進んでしまい、カブリ性能が劣化してしまうためである。

そのため多くはカブリ防止剤の探索に力を入れてきたが、有効なものが見つかっていない。

そこで水系においては乾燥後に膜内に存在する水分量を低減するために結合剤の改良や改質をしてきた。

1 つの方法として水分含有量の少ない塗布膜を構成できる疎水性ラテックスの使用である。

例えば、特開平 10-207001 号、同 10-221807 号、同 10-221806 号、同 11-119375 号、同 11-288068 号明細書に記載の疎水性ラテックスの使用である。

しかし、水分含有率の少ない塗布膜にするには、充分乾燥する必要があり、乾燥時間がかかるという欠点を有していた。

乾燥温度を上げて乾燥を早めるとカブリの増大が大きく乾燥を高温にすることも制限されていた。

溶媒塗布においては、写真添加剤の溶解性のよい極性溶媒を使用するため、少なからず水分が持ち込まれ、水分の影響を受けていた。

また、熱現像感光材料に使用するハロゲン化銀塩は、水系分散媒体中で形成されるため、少量の水分を含むものであり、水分の影響を少なからず受けるものであった。

水分の影響を受けにくい結合剤は、アミノ基やカルボキシル基等の架橋性の基をもたないため、一般のアミノ基やカルボキシル基を架橋する系統の硬膜剤が使用できず、膜強度が弱く、傷が付きやすいという欠点を有していた。

従って、膜強度を上げ、水分の影響を受けにくくする塗布膜を形成する技術が望まれていた。

米国特許 4,828,971 号、同 5,891,610 号にはポリ珪酸化合物を使用することが述べられている。

この化合物は、ポリアルコキシアミンより加水分解性は低いが、乾燥後の膜がひび割れし易いなどの欠点がある。

Many of photothermographic material of this type were produced from until recently with solvent coating fabric.

Because as for reason. mixing developer and organic silver salt with thecoating fabric of aqueous system, as for photosensitive layer which coating fabric is done, redox reaction advances gradually with water as mediation. the fog performance deteriorates, is.

Because of that many put effort into search of antifoggant, but effective ones have not been found.

Then after drying it improved binder in order to decrease water content which exists inside film regarding aqueous system and it improved.

It is a use of hydrophobicity latex which can form coated film where the water content is little as method of one.

for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-207001 number, it is a use of hydrophobicity latex which is stated insame 10 - 221807, same 10 - 221806, same 11 - 119375, same 11 -288068 specification .

But, to make coated film where moisture content is little, satisfactory it isnecessary to dry, it had possessed deficiency that drying time catches.

Increasing drying temperature, when it hastens drying, also what increase of fog designates drying largely as high temperature was restricted.

Regarding solvent coating fabric, in order to use polar solvent where the solubility of photograph additive is good, moisture was brought little, received theinfluence of moisture.

In addition, as for silver halide salt which is used for photothermographic material, because itis formed in aqueous dispersion medium, being something which includes moisture of trace, those which receive influence of moisture little.

As for binder which is difficult to receive influence of the moisture, because it does not have basis of amino group and carboxyl group or other cross-linking,crosslinking is done film hardener of system which not be able to use thegeneral amino group and carboxyl group, film strength is weak, it had possessed the deficiency that damage is easy to be done.

Therefore, film strength was increased, to receive influence of the moisture technology which forms coated film which makes difficult wasdesired.

U.S. Patent 4,828,971 number, to same 5,891,610 poly silicic acid chemical compound isexpressed is used .

As for this compound. as for hydrolyzability it is lower than poly Al コキシ amine, but film after drying is a or other deficiency which crack itis easy to do.

熱現像感光材料の膜表面の改質として米国特許3,489,567号、同3,885,965号明細書には、ポリシロキサン化合物を滑剤として添加することが開示されている。

しかし、これらは滑りをよくするが、熱現像感光材料の表面の膜強度を上げて耐傷性を改良するものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い画像濃度で、好ましいコントラストを有する高画質の画像が得られ、しかも高湿度下の保存安定性がよく、更に傷の付きにくい熱現像感光材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0006】

1.支持体に感光性ハロゲン化銀粒子、有機銀塩、この有機銀塩の還元剤および結合剤を1つの層、或いは複数の層中にそれぞれ含有してなる熱現像感光材料において、該層又は該層に隣接する層の少なくとも1層に、上記一般式(1)で示されるアミン化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0007】

2.一般式(1)で示される化合物の置換基の少なくとも1つが耐拡散性基または吸着性基であることを特徴とする前記1に記載の熱現像感光材料。

【0008】

3.結合剤の少なくとも1種が上記一般式(2)で示されることを特徴とする前記1に記載の熱現像感光材料。

【0009】

4.結合剤の少なくとも1種が上記一般式(3)で示される結合剤であり、かつ該結合剤を0.1質量%~20質量%含有することを特徴とする前記1に記載の熱現像感光材料。

【0010】

It adds it is disclosed as improvement of film surface of the photothermographic material U.S. Patent 3,489,567 number. to same 3,885,965 specification , polysiloxane compound as the lubricant.

But, slip it improves these, but increasing film strength of the surface of photothermographic material. it is not something which improves scratch resistance.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

As for objective of this invention, with high image density. image of the high image quality which possesses desirable contrast is acquired, furthermore the storage stability under high humidity is good, furthermore it is to offer photothermographic material towhich damage is difficult to be done.

[0005]

[Means to Solve the Problems]

Above-mentioned objective of this invention was achieved with constitutionbelow.

[0006]

In 1.carrier containing reductant and binder of this organic silver salt of the photosensitive silver halide particle、 organic silver salt、 respectively in layer of one, or layer of plural the at least 1 kind it contains amine compound where in said layer or said layer adjacent layers in 1 layer, is shown at least with above-mentioned General Formula (1) in the photothermographic material which becomes, photothermographic material。 which is made feature

[0007]

at least one of substituent of compound which is shown with 2.General Formula (1) is diffusion-resistant group or adsorbing group and photothermographic material。 which is stated on thedescription above 1 which is made feature

[0008]

photothermographic material。 which is stated on description above 1 where at least 1 kind of 3.binder is shown with above-mentioned General Formula (2) and makes feature

[0009]

With binder where at least 1 kind of 4.binder is shown with theabove-mentioned general formula (3). at same time said binder 0.1 mass%~20 mass% iscontained photothermographic material。 which is stated on description above 1 which is made feature

[0010]

5.感光層または感光層に隣接する層の結合剤にモノマー単位としてスチレン、ブタジエン、アクリル酸エステル中から選ばれる少なくとも1種を含むラテックスを使用したことを特徴とする前記1に記載の熱現像感光材料。

【0011】

6.結合剤がエポキシ化合物、アルコキシシラン化合物、イソシアナート化合物、ビニルスルホン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤で架橋されることを特徴とする前記 3 又は 4 に記載の熱現像感光材料。

【0012】

7.アルコキシシラン化合物が上記一般式(4)で示されることを特徴とする前記 6 に記載の熱現像感光材料。

【0013】

本発明を更に詳しく説明する。

一般式(1)において、Z_1 は芳香族(例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等)またはヘテロ環(例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スルホニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)を表す。

【0014】

Z_1 で表される環基上にはそれぞれ置換されてもよい直鎖、分岐または環状の炭素数 1~30 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、シクロアルキル基等)、アルケニル基(例えば、プロペニル基、ブテニル基、ノネニル基等)、アルキニル基(例えば、アセチレン基、ビスアセチレン基、フェニルアセチレン基等)、アリール基またはヘテロ環基(例えば、フェニル基、ナフチル基、テトラヒドロピラン基、ピリジル基、フリル基、チオフェニル基、イミダゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基等)を有しても良い。

Z_1 環上の置換基は少なくとも1つが耐拡散性基または吸着性基であることが好ましい。

【0015】

耐拡散性基は、バラスト基とも呼ばれ炭素数が 6 以上の脂肪族基や炭素数が 3 以上のアルキル基が導入されているアリール基等を挙げることができる。

latex which includes at least 1 kind which is chosen from in styrene、 butadiene、 acrylic acid ester as monomer unit was used for binder of adjacent layers in 5.photosensitive layer or the photosensitive layer photothermographic material。 which is stated on description above 1 which is made feature

[0011]

photothermographic material。 which is stated in aforementioned 3 or 4 which the crosslinking are done with crosslinking agent of at least 1 kind where 6.binder are chosenfrom epoxy compound、 alkoxysilane compound、 isocyanate compound、 vinyl sulfone compound make feature

[0012]

photothermographic material。 which is stated on description above 6 where 7.alkoxysilane compound areshown with above-mentioned general formula (4) and make feature

[0013]

this invention is explained furthermore in detail.

In General Formula (1), Z_1 aromatic (for example benzene ring、 naphthalene ring etc) or displays heterocyclic ring (for example pyridyl group、 thiazolyl group、 oxazolyl group、 imidazolyl group、 furyl group、 pyrrolyl group、 pyridazinyl group、 pyrimidinyl group、 pyridazinyl group、 selenazolyl group、 sulfonyl group、 bipyridinyl group、 pyrazolyl group、 tetrazolyl group etc).

[0014]

alkyl group of carbon number 1~30 of respective optionally substitutable straight chain、 branched or cyclic (for example methyl group、 ethyl group、 butyl group、 octyl group、 dodecyl group、 cycloalkyl group etc), alkenyl group (for example propenyl group、 butenyl group、 nonenyl group etc), the alkynyl group (for example acetylene group、 bis acetylene group、 phenyl acetylene group etc), it is good possessing aryl group or heterocyclic group (for example phenyl group、 naphthyl group、 tetrahydropyran basis and pyridyl group、 furyl group、 thio phenyl group、 imidazole group、 thiazole radical、 thiadiazole group、 oxadiazole basis etc) on ring group which isdisplayed with Z_1.

substituent with respect to Z_1 ring at least one is diffusion-resistant group or the adsorbing group, it is desirable .

[0015]

As for diffusion-resistant group, also ballast group is called and carbon number can list the aliphatic group of 6 or greater and carbon number aryl group etc where alkyl group of 3 or greater is introduced.

耐拡散性は、結合剤や架橋剤の使用量によって異なるが、耐拡散性の基を導入することにより、室温状態の分子内の移動距離が抑制され経時での反応を抑制できる。

耐拡散性の試験方法は、両端が開口しているキャピラリー内に結合剤を入れ架橋し、キャピラリーの 1 開口面に被検化合物を接触存在させて、一定温度、一定時間経過後、移動した量を赤外分光法、質量分析法アイソトープ法、NMR 法等により調べることができる。

拡散の程度は温度や時間を変化させて調べることができるが、拡散性が 1%~1 億倍まで遅くすることが分子量や固定化基の導入により可能であるが、拡散性を過度に抑えようとすると分子量の増大や固体化基の溶解性等の問題が出るので、室温下での拡散性が 10%~100 万倍まで遅くするような基の導入が適当である。

吸着性基もハロゲン化銀に対しての吸着量を調べることにより調べることができる。

吸着量の測定は、被検物質をハロゲン化銀を含む溶液に添加し、ハロゲン化銀を濾別したあとの溶液の濃度を測定することによりハロゲン化銀に吸着した量を算出することができる。

吸着量の測定は、ハロゲン化銀溶液の銀イオン濃度、ハロゲン化銀の粒子形状、粒子径によって異なるが、ここでは有機銀に添加するハロゲン化銀の形状、粒子径、電位等の条件で測定するのが望ましい。

好ましい例は、沃素を 0.1~10 モル%含む平均粒子径 10~300nm の立方晶、八面体または平板粒子の沃臭化銀粒子を pAg が 6~8 の条件で 25 deg C±5 deg C、1~48 時間放置した後のハロゲン化銀粒子の吸着量を測定することで吸着量を求めることができる。

沃素を含まない臭化銀粒子や塩化銀粒子で測定してもよい。

算出した量がハロゲン化銀粒子の表面積の 3~100%範囲で被覆すると算出された場合は吸着性と判定することができる。

吸着性の試験は、ハロゲン化銀に色素、染料、安定化剤、カブリ抑制剤等を添加しない乳剤で調べることが好ましいが、実際の系に近い色素、安定化剤、カブリ抑制剤等の添加されたハロゲン化銀乳剤で測定してもよい。

As for diffusion resistance, it differs in amount used of binder and crosslinking agent transfer distance of intramolecular of room temperature state can be controled. but byintroducing basis of diffusion resistance, can control reaction with the passage of time.

test method of diffusion resistance inserts binder into capillary which the both ends is open and crosslinking does, inspects quantity whichcontacting existing, after constant temperature、 passage of a certain time, moved test compound in 1 opening surface of capillary with infrared spectroscopy、 mass spectrometry isotope method and nmr method etc it is possible .

extent of scattering changing, inspects, temperature and time it is possible, but diffusivity makes slow to 1% - 100,000,000 times, that it is possible with introduction of molecular weight and fixationbasis, but when it tries to hold down diffusivity excessively because solubility or other problem of increase and solidification basis of molecular weight comes out, diffusivity under room temperature introduction of basis which is made slowis suitable to 10% - 1,000,000 times.

You inspect also adsorbing group vis-a-vis silver halide by inspecting adsorbed amount it is possible .

Measurement of adsorbed amount can add detected substance to solution which includes silver halide, after filtering silver halide, can calculate quantity whichadsorbs into silver halide by measuring concentration of solution.

Measurement of adsorbed amount differs in particle form、 particle diameter of silver ion concentration、 silver halide of the silver halide solution, but here it is desirable to measure with shape、 particle diameter、 potential or other condition of silver halide which is added to organic silver.

As for desirable example, iodine 0.1 - 10 mole % cubic crystal、 octahedron of the average particle diameter 10~300 nm which is included or silver bromoiodide particle of platelet particle pAg with condition 6 - 8 25 deg C+/- 5 deg C、 1~4 8-hour after leaving, seeks adsorbed amount by fact that the adsorbed amount of silver halide particle is measured, it is possible .

It is possible to measure with silver bromide particle and silver chloride particle which do notinclude iodine.

When quantity which it calculated sheath does in 3 - 100%ranges of surface area of silver halide particle when it was calculated, as adsorptivity it can decide.

You inspect test of adsorptivity, with emulsion which does not add dye、 dye、 stabilizer、 fog inhibition medicine etc to silver halide, it is desirable . but the dye、 stabilizer、 fog inhibition medicine or other which is close to actual system it is possible tomeasure with silver halide emulsion which is added

吸着性基は、硫黄や窒素原子を少なくとも 1 つ含む基やアルキレンオキサイド基やカルボキシル基のようなヘテロ原子のないハロゲン化銀吸着基でもよい。

好ましい吸着性基としては窒素原子を含む 1 級~3 級のアミノ基やイミダゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、テトラゾール基等である。

L_1 は 2 価の連結基を示し、結合手、-OCO-基、-CONH-基、$-SO_2NH-$基、ポリオキシアルキレン基、チオ尿素基、ポリメチレン基、またはこれらの基の組み合わせたもの等を表す。

この様な化合物の具体的な例を以下に示すが、これにより本発明は限定されるものではない。

【0016】

【化 5】

added.

adsorbing group is good even in silver halide adsorption basis which does nothave heteroatom like basis and alkylene oxide group and carboxyl group which sulfur and nitrogen atom at least one are included.

It is a amino group and a imidazole group、 triazole group、 oxazole group、 thiazole radical、 tetrazole group etc of primary~terniery which includes nitrogen atom asdesirable adsorbing group.

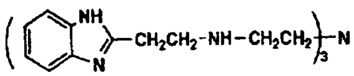
L_1 shows connecting group of divalent, displays combination etc bond、 -OCO- group、 -CONH- group、 $-SO_2NH-$ basis, polyoxyalkylene group、 thiourea group、 polymethylene basis or these bases.

concrete example of this kind of compound is shown below, but it is notsomething where this invention is limited because of this.

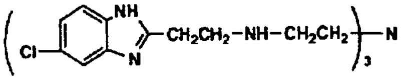
[0016]

[Chemical Formula 5]

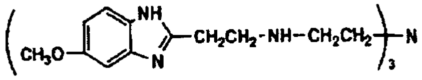
AD－1



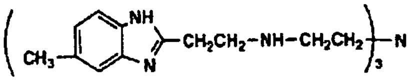
AD－2



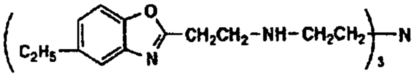
AD－3



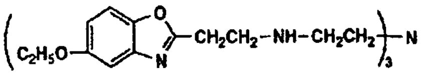
AD－4



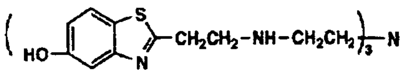
AD－5



AD－6



AD－7



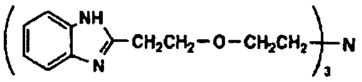
【0017】

【化6】

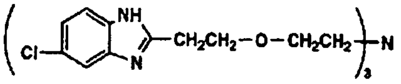
[0017]

[Chemical Formula 6]

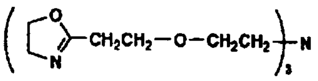
AD−8



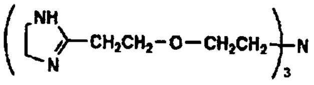
AD−9



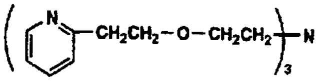
AD−10



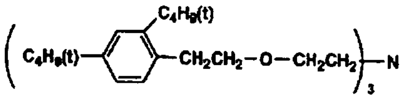
AD−11



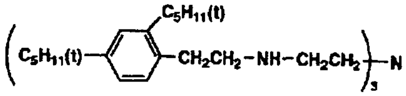
AD−12



AD−13



AD−14



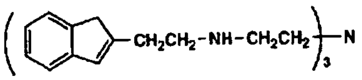
【0018】

【化7】

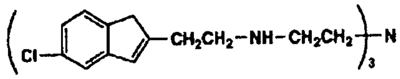
[0018]

[Chemical Formula 7]

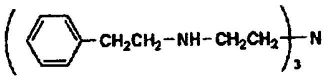
AD−15



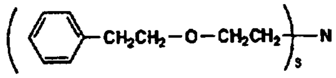
AD−16



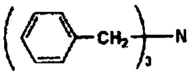
AD−17



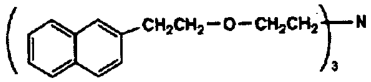
AD−18



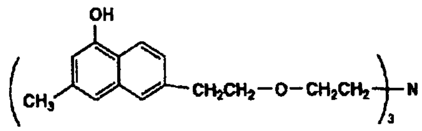
AD−19



AD−20



AD−21



【0019】

本発明で用いられる上記一般式(1)で表される化合物は、ハロゲン化アルキルアミンやヒドロキシアルキルアミンまたはアルコキシアミン化合物等を芳香族またはヘテロ環基の化合物と反応させて合成することができる。

耐拡散性基と結合したアミン化合物は耐拡散性基を有する環基とアミノ基を有する化合物とを結合させることにより合成することができる。

【0020】

本発明の化合物を添加する方法は公知の添加法に従って添加することができる。

即ち、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等

[0019]

compound which is displayed with above-mentioned General Formula (1) whichis used with this invention, alkyl halide amine and reacting with compound of the aromatic or heterocyclic group, can synthesize hydroxyalkyl amine or alkoxy amine compound etc.

It can synthesize amine compound which is connected with diffusion-resistant group byconnecting ring group which possesses diffusion-resistant group and compound whichpossesses amino group.

[0020]

Following to addition method of public knowledge, it can add method which adds compound of this invention.

Namely, melting in methanol and ethanol or other alcohols、 methylethyl ketone and acetone or other ketones、 dimethyl sulfoxide and dimethylformamide or other polar solvent, etc it

の極性溶媒等に溶解して添加することができる。

又、サンドミル分散やジェットミル分散、超音波分散やホモジナイザー分散により 10μm 以下の微粒子にして水や有機溶媒に分散して添加することもできる。

微粒子分散技術については多くの技術が開示されているが、これらに準じて分散することができる。

例えば、本発明の化合物をガラスビーズやジルコニア微粒子メディアを使用するサンドミル分散、細管から溶液を高速に噴出させて硬い板状で砕いたり、2 方向からの細管の液体を衝突させて分散させる方法等を挙げることができる。

微粒子分散は水溶液中に分散するのが好ましく、その粒径は、平均粒子径 1nm 以上 10μm 以下で、粒子分布が狭いことが好ましい。

水溶液中に分散するには、攪拌により泡が発生しにくいものがよい。

【0021】

本発明に使用するアミン化合物は、ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤等の添加剤の存在する層に添加するのが好ましいが、これら添加剤を含む層の隣接層に添加することもできるし、中間層や下塗り層中に添加することもできる。

本発明の化合物の添加量は好ましくは銀 1 モル当たり 1×10^{-8}~1×10^{-1} モル、特に 1×10^{-5}~1×10^{-2} モルである。

銀のない感光層以外に添加する場合も単位面積に換算して添加量を決めることができる。

添加量が多いと感度低下、コントラスト低下、最高濃度低下等を引き起こし、添加量が不足すると本発明の効果を得ることが難しくなる。

【0022】

本発明において、結合剤を溶解する有機溶媒を使用する溶媒塗布系と結合剤としてラテックス或いは結合剤の水溶液を用いて水系塗布を行う 2 方式がある。

溶媒塗布は有機溶媒の比率が 40%以上 100%以下で、特に 70%以上が有機溶媒を占めるような塗布液を塗布する場合を指す。

canadd.

Dispersing to water or organic solvent with also. sand mill dispersion and jet mill dispersion.ultrasonic dispersing and homogenizer dispersion to fine particle of 10:mu m or less. it ispossible also to add.

Concerning fine particle dispersed technology many technology it is disclosed itcan disperse, but according to these.

You can list method etc which from sand mill dispersion and tubule which use glass beads and zirconia fine particle media jet doing solution in the high speed, shatters compound of for example this invention with hard platelet, colliding,disperses liquid of tubule from 2 directions.

As for fine particle dispersion it is desirable to disperse in aqueous solution, asfor particle diameter, with average particle diameter 1 nm or greater 10 ;mu m or less, particle distribution is narrow, it isdesirable .

It disperses in aqueous solution. those which bubble is difficult tooccur due to churning are good.

[0021]

Adding to layer where silver halide、 organic silver salt、 reductant or other additive exists is desirable, also to addto adjacent layer of layer which includes these additive it is possiblebut amine compound which is used for this invention, and, also interlayer and itis possible to add in undercoating.

addition quantity of compound of this invention is preferably per mole of silver 1×10^{-8}~1×10^{-1}mole、 especially 1×10^{-5}~1×10^{-2}mole.

When it adds other than photosensitive layer which does not have silver,converting to unit surface area, it decides addition quantity, it is possible .

When addition quantity is many, sensitivity decrease、 contrast decrease and maximum concentration decrease etc arecaused, when addition quantity becomes insufficient, effect of this invention isobtained, it becomes difficult.

[0022]

Regarding to this invention, as solvent coating fabric system and binder which use organic solvent which melts binder there are 2 system which do aqueous system coating fabric making use of aqueous solution of latex or the binder.

solvent coating fabric ratio of organic solvent being 40% or more 100 % or less, pointsto case where coating fabric it does kind of coating solution whereespecially 70% or more occupies organic solvent.

有機溶媒としては、ヘキサン、トルエンおよびキシレン等の非極性溶媒系とアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、イソプロピルアルコール等の極性溶媒を使用する場合とがあるが、極性溶媒系は多種類の添加剤を多量に溶解できるため頻用される。

水系塗布は、塗布液の調製において、塗布液組成の水分に対する有機溶媒の比率が 0%以上 40%以下を意味し、好ましくは 20%以下、更に 10%以下、最も好ましくは 5%以下である塗布液を使用することを意味している。

【0023】

溶媒塗布を行う場合、結合剤としてセルロース誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、アクリレートポリマー誘導体、ポリイミド誘導体、ポリアミド誘導体、フェノール樹脂誘導体、ウレタン樹脂誘導体、ポリエステル誘導体等がある。

特に好ましい誘導体はポリビニルアルコール誘導体あるいは酢酸ビニル誘導体である。

好ましい結合剤は、上記一般式(2)で示すことができる。

【0024】

一般式(2)において、R^1 および R^2 はそれぞれ置換されてもよい炭素数 1~12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基およびアリール基から選ばれる基を表す。

d1、d2 および d3 はモノマー組成比の質量%を表し、d1+d2+d3=100 である。

【0025】

R^1 および R^2 の炭素数 1~12 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等、アルケニル基としては、プロペニル基、ブテニル基、オクテニル基、ドデセニル基等、アルキニル基としては、アセチレン基、ビスアセチレン基等を、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等の芳香族、ピリジン、ピペリジン、フラン、ピラン、チオフェン、ピロール、ピロリドン、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、ピリミジン等のヘテロ環を表す。

【0026】

一般式(2)で示すことのできるポリマーの分子量は 800~800,000 が好ましい。

より好ましくは、1 万~40 万である。

As organic solvent. there is a hexane、 toluene and a xylene or other nonpolar solvent system and times when the acetone、 methylethyl ketone、 methyl isobutyl ketone、 ethanol、 isopropyl alcohol or other polar solvent is used. but polar solvent system is done because additive of multiple kinds can be melted in large amount. 頻 business.

As for aqueous system coating fabric. ratio of organic solvent for moisture of coating solution composition at time of manufacturing coating solution. means 0% or more 40 % or less,preferably 20 % or less、 furthermore coating solution which is 10% or less、 most preferably 5 % or less is used is semantic.

[0023]

When solvent coating fabric is done, there is a cellulose derivatives、 polyvinyl alcohol derivative anda acrylate polymer derivative、 polyimide derivative、 polyamide derivative、 phenolic resin derivative、 urethane resin derivative、 polyester derivative etc as binder.

Especially desirable derivative polyvinyl alcohol derivative or is vinyl acetate derivative.

It shows desirable binder, with above-mentioned General Formula (2), it ispossible .

[0024]

In General Formula (2), R^1 and R^2 display group which ischosen from alkyl group、 alkenyl group、 alkynyl group and aryl group of respective optionally substitutable carbon number 1~12.

d1、d2 and d3 display mass% of monomer composition ratio, it is a d1+d2+d3=100.

[0025]

As alkyl group of carbon number 1~12 of R^1 and R^2, as alkenyl group such as methyl group、 ethyl group、 butyl group、 hexyl group、 cyclohexyl group、 octyl group、 dodecyl group, phenyl group、 naphthyl group or other aromatic、 pyridine、 piperidine、 furan、 pyran、 thiophene、 pyrrole、 pyrrolidone、 imidazole、 triazole、 thiadiazole、 oxadiazole、 tetrazole、 pyrimidine or other heterocyclic ring, is displayed with acetylene group、 bis acetylene group etc, as aryl group, as alkynyl group such as propenyl group、 butenyl group、 octenyl group、 dodecenyl group.

[0026]

molecular weight of polymer which can show with General Formula (2) 800 - 800,000is desirable.

It is a more preferably、1 0.000~40 0,000.

分子量が小さいと膜強度が得にくいこと、分子量が大きいと溶解性が劣化することや粘度が大きすぎてしまうので添加剤等を添加した液との兼ね合いから適宜調節することが好ましい。

また、d1 の組成であるアセタール化部分は、分子内水酸基でなく、上記一般式(3)で表される、分子間アセタール化したものを含むことができる。

分子間アセタール化したポリビニルアルコール誘導体は、ポリビニルアルコールにアルデヒド類を加えてアセタール化するときに、ポリビニルアルコールまたはアルデヒド類を高い濃度で反応させることやアセタール化触媒の添加量を多くすることや触媒を反応の後期に追添加することや、反応温度を高めることや撹拌を強化することにより作製することができる。

撹拌強度はレイノルズ数で 1,000~10,000 の範囲にするのが好ましい。

分子間アセタール化した割合は、総ポリマー分子の 0.1%~60%の範囲、好ましくは 1%~30%の範囲、より好ましくは 3%~20%の範囲である。

この範囲は塗布液の粘度を調節し易いこと、作製した膜強度が弱くなく、弾性力があること等から好ましい。

分子間アセタールの比率は、液体クロマトグラフィー(GPC)や粘度測定法等から求めることができる。

分子間アセタールの作製や分析は特開平6-25213 号を参考にすることができる。

【0027】

水系塗布を行う場合、好ましいポリマーとしては水溶解性ポリマーまたは水分散性疎水性ポリマー(ラテックス)を使用することができる。

例えば、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-アクリル酸共重合体、塩化ビニリデン-イタコン酸共重合体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体等である。

これらは、水性の塗布液を構成するが、塗布後乾燥し、塗膜を形成する段階で均一なポリマー膜を形成するものである。

When molecular weight is small, film strength is difficult to obtain, when the molecular weight is large, because thing and viscosity is too large. additive etc where solubility deteriorates adjusts appropriately from redundancy of liquid which adds is desirable.

In addition, acetalization portion which is a composition of d1 not to be a intramolecular hydroxy group, is displayed with above-mentioned general formula (3), those which the intermolecular acetalization are done are included, it is possible .

It can produce by when in polyvinyl alcohol including aldehydes acetalization doing, polyvinyl alcohol or aldehydes thing and make addition quantity of acetalization catalyst many thing and catalyst which react with high concentration pursuitadding polyvinyl alcohol derivative which intermolecular acetalization is done, in post phase ofreaction, raises reaction temperature and strengthening churning.

As for agitation strength it is desirable with Reynolds number to put in range 1,000- 10,000.

Ratio which intermolecular acetalization is done, is 0.1% - 60% range of entire polymer molecule, range of preferably 1%~30% and range of more preferably 3%~20%.

film strength where this range is easy to adjust viscosity of coating solution,produces is not weak, is desirable from fact that etc it is the elastic force.

It seeks ratio of intermolecular acetal, liquid chromatography (GPC) and from viscosity measurement method etc,it is possible .

Production and analysis of intermolecular acetal can refer Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-25213 number.

[0027]

When aqueous system coating fabric is done, water solubility polymer or water dispersibility hydrophobic polymer (latex) can be used as desirable polymer.

It is a for example poly vinylidene chloride、 vinylidene chloride-acrylic acid copolymer、 vinylidene chloride-itaconic acid copolymer、 sodium polyacrylate、 polyethylene oxide and a acrylamide-acrylic acid ester copolymer、 styrene-maleic anhydride copolymer、 acrylonitrile-butadiene copolymer、 vinyl chloride-vinyl acetate copolymer、 styrene-butadiene-acrylic acid copolymer etc.

These form aqueous paint solution, but it is something which forms uniform polymer film with step which after coating fabric it dries, forms coating.

これらを使用する場合には、有機銀塩、ハロゲン化銀、還元剤等を水性の分散液として、これらのラテックスと混合し均一な分散液とした後、塗布することで熱現像感光層を形成する。

乾燥により、ラテックスは粒子が融合し均一な膜を形成する。

【0028】

好ましいポリマーの組成について更にガラス転位点が-20 deg C から 80 deg C までが好ましく、特に-5 deg C から 60 deg C までが好ましい。

ガラス転位点が高いと熱現像する温度が高くなり、低いとカブリやすくなり、感度の低下や軟調になるからである。

水分散ポリマーは、平均粒子径が 1nm から数μmの範囲の微粒子にして分散されたものが好ましい。

水分散疎水性ポリマーはラテックスとよばれ、水系塗布の結合剤として広く使用されている中で耐水性を向上させるというラテックスが好ましい。

結合剤として耐水性を得る目的のラテックスの使用量は、塗布性を勘案して決められる耐湿性の観点から多いほど好ましい。

全結合剤質量に対して 50%以上 100%以下、80%以上 100%以下が好ましい。

【0029】

好ましいポリマーとして塩化ビニリデン系の他にスチレン系、ブタジエン系或いはアクリル系の水分散ラテックスの具体例を示すが、ここでスチレンを St、ブタジエンを Bu、メチルアクリレートを MA、エチルアクリレートを EA、イソノニルアクリレートを INA、シクロヘキシルメタクリレートを CA、ヒドロキシエチルアクリレートをHEA、ヒドロキシエチルメタクリレートを HEMA、アクリル酸をAA、メタクリル酸をMMA、メチルメタクリル酸を MAA、イタコン酸を IA、アクリルアミドを AAm、スチレンスルホン酸を St-S、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸アミドを AMPS、イソプレンスルホン酸を IP-S、2-プロペニル-4-ノニルフェノキシエチレンオキサイド(n=10)スルホン酸エステルを PF-S と略す。

【0030】

【化 8】

When these are used. it mixes with these latex with organic silver salt、 silver halide、 reductant etc as dispersion of aqueous, after making uniform dispersion liquid, it forms the thermal developing photosensitive layer by fact that coating fabric it does.

With drying, particle fuses latex and forms uniform film.

[0028]

Furthermore glass transition temperature - to 80 deg C is desirable from 20 deg C concerning composition of desirable polymer, to 60 deg C are desirablefrom especially - 5 deg C.

When glass transition temperature is high, temperature which thermal developing is done to be higheither, when it is low, fog to be easy or, because it becomesdecrease and soft pitch of sensitivity.

As for water dispersion polymer, average particle diameter are dispersed from 1 nm thosewhich in fine particle of range of several ;mu m are desirable.

water dispersion hydrophobic polymer is called latex, while being used widely as binder of aqueous system coating fabric, water resistance latex that is desirableimproves.

As for amount used of latex of objective which obtains water resistance as binder, considering coating property, when it is many from viewpoint of moisture resistance which is decided it is desirable.

50% or more 100 % or less、 80 % or more 100 % or less is desirable vis-a-vis all binder mass.

[0029]

styrenic、 butadiene system or embodiment of water dispersion latex of acrylic is shown to otherthan vinylidene chloride type, as desirable polymer, but styrene St、 butadiene the Bu、 methyl acrylate MA、 ethyl acrylate EA、 isononyl acrylate INA、 cyclohexyl methacrylate CA、 hydroxyethyl acrylate HEA、 hydroxyethyl methacrylate HEMA、 acrylic acid the AA、 methacrylic acid MMA、 methyl methacrylic acid MAA、 itaconic acid IA、 acrylamide AAm、 styrene sulfonic acid St-S、 acrylamide -2- methyl propane sulfonic acid amide AMPS、 isoprene sulfonic acid the IP-S、 2- propenyl-4- nonyl phenoxy ethylene oxide (n=10) sulfonic acid ester PF-S is abbreviated here.

[0030]

[Chemical Formula 8]

	成分 1		成分 2		成分 3		成分 4		成分 5	
ラテックス番号	略号	含有率	略号	含有率	略号	含有率	成分 4	含有率	成分 5	含有率
L1	St	70	Bu	30	無し	0	無し	0	無し	0
L2	St	50	Bu	47	AA	3	無し	0	無し	0
L3	St	40	Bu	58	MAA	2	無し	0	無し	0
L4	St	30	Bu	69	IA	1	無し	0	無し	0
L5	St	60	MMA	20	EA	19	AA	1	無し	0
L6	St	60	MMA	15	EA	24	AA	1	無し	0
L7	St	60	MMA	30	EA	8	AA	1	無し	0
L8	St	60	MMA	20	MA	19	AA	1	無し	0
L9	MMA	65	INA	34	AMPS	1	無し	0	無し	0
L10	MMA	65	INA	34	IP−S	1	無し	0	無し	0
L11	MMA	65	INA	34	PF−S	1	無し	0	無し	0
L12	MMA	65	INA	20	EA	15	無し	0	無し	0
L13	MMA	60	INA	20	Bu	19.5	AA	0.5	無し	0
L14	MMA	60	INA	20	Bu	19.5	MAA	0.5	無し	0
L15	MMA	60	CA	20	Bu	18.5	IA	0.5	St−S	1
L16	MMA	65	CA	20	Bu	12	HEA	2	AA	1
L17	MMA	65	CA	20	Bu	11	HEA	2	AMPS	2
L18	MMA	65	CA	20	Bu	10	HEMA	2	MAA	3
L19	MMA	65	CA	20	Bu	12	AAm	2	IP−S	1
L20	MMA	65	CA	20	Bu	12	AAm	2	PF−S	1

各成分の含有率は質量%表示

【0031】

本発明においては、これらのポリマー結合剤としては(ラテックスの場合は固形分量で)銀量に対して 4 分の 1 から 10 倍の量、銀の付き量が 2.0g/m^2 の場合、ポリマーの付き量は 0.5~20g/m^2 であることが好ましい、更に好ましくは銀の付き量の 2 分の 1 から 7 倍量、即ち、1.0~14g/m^2 である。

銀付き量の 4 分の 1 以下では、銀色調が大幅に劣化し、使用に耐えない場合があるし、銀の付き量の 10 倍以上では、軟調になり使用に耐えなくなる場合がある。

【0032】

(架橋剤)結合剤は、単独で造膜することにより、下層や上層との接着を保持し、傷の付きにくい膜強度を得ることができるが、架橋剤を使用することにより更に膜接着や膜強度を高めることができる。

しかし、架橋反応が遅いと、写真性能が安定せず保存性が劣化する。

[0031]

Regarding to this invention, as these polymer binder when quantity of 10 times,attached amount of silver is 2.0 g/m^2 from 1/4 vis-a-vis (In case of latex with solids content) silver amount,attached amount of polymer is 0.5 - 20 g/m^2, it is desirable ,furthermore 7 times quantity, namely, they are 1.0 - 14 g/m^2 from 1/2of attached amount of preferably silver.

There are times when, silver color pitch greatly deteriorates with 1/4 orless of silver attached amount, there are times when it does not withstand use and,with 10 times or more of attached amount of silver, becomes soft pitch and stopswithstanding use.

[0032]

(crosslinking agent) binder to keep glueing with bottom layer and top layer, film strength to which damage is difficult to be done can be acquired by the making film doing with alone, furthermore raises film glueing and the film strength, but by using crosslinking agent, it is possible .

But, when crosslinking reaction is slow, photographic performance does not stabilize and the storage property deteriorates.

本発明に使用する即効性で、好ましい架橋剤はイソシアナート基、エポキシ基、またはビニルスルホニル基のいずれかを少なくとも 2 個有する多官能型架橋剤、あるいは上記一般式(4)で示されるアルコキシシラン化合物を挙げることができる。

好ましい架橋剤を下記に示す。

【0033】

With immediate effectiveness which is used for this invention, desirable crosslinking agent canlist alkoxysilane compound which is shown with polyfunctional type crosslinking agent、 or above-mentioned general formula (4) which at least two it possesses any of isocyanate group、 epoxy group、 or vinyl sulfonyl group.

Desirable crosslinking agent is shown on description below.

[0033]

H1 H1	ヘキサメチレンジイソシアナート hexamethylene diisocyanate					
H2 H2	ヘキサメチレンジイソシアナートの3量体 trimer of hexamethylene diisocyanate					
H3 H3	トリレンジイソシアナート tolylene diisocyanate					
H4 H4	フェニレンジイソシアナー phenylene diiso Xia ナー		ト jp7			
H5 H5	キシリレンジイソシアナ xylylene diiso Xia ナ	ー ー	ト jp7			

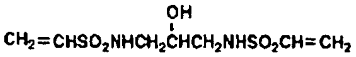
【0034】

【化 9】

[0034]

[Chemical Formula 9]

H6



$CH_2{=}CHSO_2NHCH_2\overset{OH}{C}HCH_2NHSO_2CH{=}CH_2$

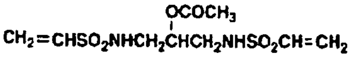
H7

$CH_2{=}CHSO_2NHCH_2OCH_2NHSO_2CH{=}CH_2$

H8

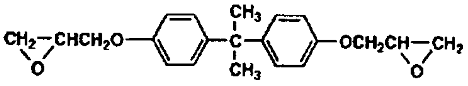
$CH_2{=}CHSO_2NHCH_2CH_2CH_2NHSO_2CH{=}CH_2$

H9

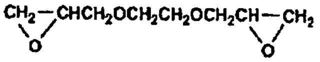


$CH_2{=}CHSO_2NHCH_2\overset{OCOCH_3}{C}HCH_2NHSO_2CH{=}CH_2$

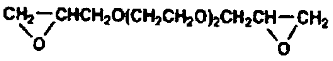
H10



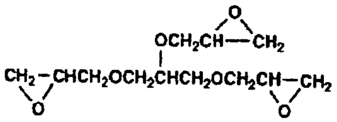
H11



H12



H13



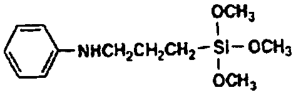
【0035】

【化 10】

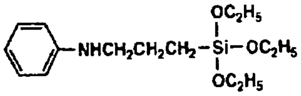
[0035]

[Chemical Formula 10]

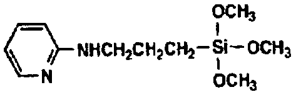
H14



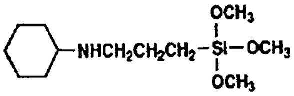
H15



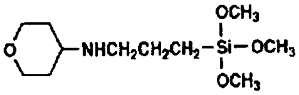
H16



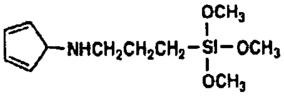
H17



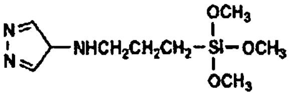
H18



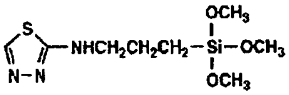
H19



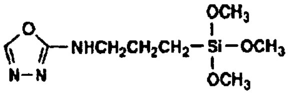
H20



H21



H22



【0036】

上記架橋剤は、水、アルコール類、ケトン類、非極性の有機溶媒類に溶解して添加しても良いし、塗布液中に固形のまま添加してもよい。

添加量は、結合剤の架橋する基と当量が好ましいが10倍まで増量しても良いし、10分の1以下まで減量してもよい。

[0036]

Melting in organic solvent of water and alcohols、 ketones、 nonpolar, it is good adding theabove-mentioned crosslinking agent, and, while it is a solid in coating solution it ispossible to add.

As for addition quantity, crosslinking of binder basis and equivalent which aredone are desirable, but increased weight it is good doing to 10 times and,reduced amount it is possible to do to 1/10 or less.

少なすぎると架橋反応が進まないし、多すぎると未反応の架橋剤が写真性を劣化させるので好ましくない。

【0037】

以下熱現像感光材料に用いられるその他の成分について説明する。

本発明に使用する有機銀塩の金属塩の有機酸としては、ステアリン酸、ベヘン酸、パルミチン酸などの脂肪酸類などが挙げられる。

【0038】

本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、シングルジェットもしくはダブルジェット法などの写真技術の分野で公知の方法により、例えば、アンモニア法乳剤、中性法、酸性法等のいずれかの方法でも調製できる。

この様に予め調製した後、本発明の他の成分と混合して本発明に用いる組成物中に導入することが出来る。

この場合に感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の接触を充分に行わせるため、例えば感光性ハロゲン化銀を調製するときの保護ポリマーとして米国特許第3,706,564号、同第3,706,565号、同第3,713,833号、同第3,748,143号、英国特許第1,362,970号各明細書に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いる手段や、英国特許第1,354,186号明細書に記載されているような感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段、又は米国特許第4,076,539号明細書に記載されているように感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等の各手段を適用することが出来る。

【0039】

ハロゲン化銀は、高い感光性材料として機能するものであり、画像形成後の白濁を低く抑える為又、良好な画質を得るために粒子サイズが小さいものが好ましい。

平均粒子サイズで0.1μm以下、好ましくは0.01μm~0.1μm、特に0.02μm~0.08μmが好ましい。

又、ハロゲン化銀の形状としては特に制限はなく、立方体、八面体の謂ゆる正常晶や正常晶でない球状、棒状、平板状等の粒子がある。

It is too little, when crosslinking reaction does not advance when and. it ismany. because unreacted crosslinking agent deteriorates photographic property. it is not desirable.

[0037]

You explain concerning other component which are used for below photothermographic material.

You can list stearic acid、 behenic (docosanoic) acid、 palmitic acid or other fatty acids etc as organic acid of metal salt of the organic silver salt which is used for this invention.

[0038]

With field of single jet or double-jet method or other photograph technology it can manufacture photosensitive silver halide which is used for photothermographic material of this invention, even with method of the for example ammonia method emulsion、 neutral method、 acidic method or other any with known method .

This way after manufacturing beforehand. mixing with other component of this invention, it introduces in composition which it uses for this invention it is possible .

In this case in order to contact photosensitive silver halide and organic silver salt in satisfactory,when manufacturing for example photosensitive silver halide. as protective polymer U.S. Patent 3,706,564 number, same No. 3,706,565 number, same No. 3,713,833 number and same No. 3,748,143 number, the means which uses polymer other than polyvinyl acetal or other gelatin which are statedin English Patent No. 1,362,970 number each specification and, Way it is stated in means。 or U.S. Patent 4,076,539 specification which gelatin of kindof photosensitive silver halide emulsion which is stated in English Patent No. 1,354,186 specification enzymolysis is done, the means or other each means which abbreviates use of protective polymer the photosensitive silver halide particle is manufactured with is applied is possible under existing of detergent.

[0039]

As for silver halide, being something which functions as high photosensitive material,in order to hold down clouding after image formation low, those where the particle size is small in order to obtain also, satisfactory image quality aredesirable.

0.1;mu m or less、 preferably 0.01 ;mu m~0.1 ;mu m、 especially 0.02;mu m~0.08 ;mu m aredesirable with average particle size.

As shape of also, silver halide there is not especially restriction, thereis a spherical shape、 rod shape、 flat plate or other particle which is not 謂 loosely a regular crystal and a regular crystal of cube、 octahedron.

又ハロゲン化銀組成としても特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0040】

ハロゲン化銀の量はハロゲン化銀及び後述の有機銀塩の総量に対し 50%以下好ましくは 25%~0.1%、更に好ましくは 15%~0.1%の間である。

【0041】

本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は又、英国特許第 1.447,454 号明細書に記載されている様に、有機銀塩を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させこれに銀イオンを注入する事で有機銀塩の生成とほぼ同時に生成させることが出来る。

【0042】

更に他の方法としては、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、又は有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

このようにして形成されたハロゲン化銀は有機銀塩と有効に接触しており好ましい作用を呈する。

ハロゲン化銀形成成分とは有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生成しうる化合物であり、どのような化合物がこれに該当し有効であるかは次のごとき簡単な試験で判別する事が出来る。

即ち、有機銀塩と試験されるべき化合物を混入し必要ならば加熱した後に X 線回折法によりハロゲン化銀に特有のピークがあるかを調べるものである。

かかる試験によって有効であることが確かめられたハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第 4,009,039 号、同第 3,457,075 号、同第 4,003,749 号、英国特許第 1.498.956 号各明細書及び特開昭 53-27027 号、同 53-25420 号各公報に詳説されるが以下にその一例を示す。

In addition as silver halide composition there is not especially restriction. is goodwith whichever of silver chloride、 silver bromochloride、 silver chloroiodobromide、 silver bromide、 silver bromoiodide、 silver iodide.

[0040]

Quantity of silver halide 50% or less preferably 25%~0.1%、furthermore is between preferably 15%~0.1% vis-a-vis total weight of silver halide and later mentioned organic silver salt.

[0041]

As for photosensitive silver halide which is used for photothermographic material of this invention as stated in also, English Patent No. 1,447,454 specification, when manufacturing organic silver salt, coexisting with organic silver salt formation component, almost it forms halide ion or other halogen component it is possible simultaneouslywith formation of organic silver salt by fact that it fills the silver ion to this.

[0042]

Furthermore operating, also to convert portion of organic silver salt to the photosensitive silver halide it is possible silver halide formation component to sheet material which includes solution or dispersion、 or organic silver salt of organic silver salt which is manufacturedbeforehand as other method.

silver halide which was formed in this way contacts with organic silver salt effectively and displays desirable action.

silver halide formation component reacting with organic silver salt, with compound which can form the photosensitive silver halide, which kind of compound corresponds to this and whether it iseffective, it is possible to distinguish with next or other simple test.

Namely, if organic silver salt compound which it should test is mixed and it isnecessary, after heating, it is something which is inspected whetherthere is a peak which is peculiar to silver halide with x-ray diffraction .

It is effective with this test and inorganic halide compound、onium halide, there is halogenated hydrocarbons、 N-halogen compound、 other halogen containing chemical compounds as silver halide formation component which is verified , the U.S. Patent 4,009,039 number, same No. 3,457,075 number and same No. 4,003,749 number, English Patent No. 1,498,956 number each specification and Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 3- 27027 number. detailed explanation it is done in thesame 53 - 25420 each disclosure concerning embodiment, but one example isshown

【0043】

無機ハロゲン化物:例えばMX_nで表されるハロゲン化物(ここでMは、H、NH_4、及び金属原子を表し、nはMがH及びNH_4の時は1を、Mが金属原子の時はその原子価を表す。金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、錫、アンチモン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、セリウム等がある。)、又、臭素水などのハロゲン分子も有効である。

【0044】

これらのハロゲン化銀形成成分は有機銀塩に対して化学量論的には少量用いられる。

通常、その範囲は有機銀塩1モルに対し0.001モル乃至0.7モル、好ましくは0.03モル乃至0.5モルである。

ハロゲン化銀形成成分は上記の範囲で2種以上併用されてもよい。

上記のハロゲン化銀形成成分を用いて有機銀塩の一部をハロゲン化銀に変換させる工程の反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は作製の目的にあわせ適宜設定する事が出来るが、通常、反応温度は-20 deg C乃至70 deg C、その反応時間は0.1秒乃至72時間であり、その反応圧力は大気圧に設定されるのが好ましい。

この反応は又、後述する結合剤として使用されるポリマーの存在下に行われることが好ましい。

この際のポリマーの使用量は有機銀塩1質量部当たり0.01乃至100質量部、好ましくは0.1乃至10質量部である。

【0045】

上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、錫化合物、クロム化合物又はこれらの組み合わせによって化学増感する事が出来る。

この化学増感の方法及び手順については、例えば米国特許第4,036,650号、英国特許第1,518,850号各明細書、特開昭51-22430号、同51-78319号、同51-81124号各公報に記載されている。

below.

[0043]

halide compound which is displayed with inorganic halide compound: for example MX_n (M displays H、 NH_4、 and metal atom here. n when the M is H and NH_4. when 1. M is metal atom,displays atomic valency. As metal atom. there is a lithium、 sodium、 potassium、 cesium、 magnesium、 calcium、 strontium、 barium、 zinc、 cadmium、 mercury、 tin、 antimony、 chromium、 manganese、 iron、 cobalt、 nickel、 rhodium、 cerium etc.), also also, bromine water or other halogen molecule is effective.

[0044]

These silver halide formation component trace are used for stoichiometric vis-a-vis organic silver salt.

Usually, range is 0.001 mole to 0.7 mole、 preferably 0.03 mole to 0.5 mole vis-a-vis organic silver salt 1 mole.

silver halide formation component may be jointly used 2 kinds or more in above-mentioned range.

reaction temperature、 reaction time、 reaction pressure or other condition of step which converts portion of organic silver salt to silver halide making use of above-mentioned silver halide formation component adjust to objective of production and they are possible to set appropriately.,butusually, as for reaction temperature - as for reaction time of20 deg Cto 70 deg C、 with 0.1 second to 7 2 hours , as for reaction pressure it is desirable to be set to atmospheric pressure.

This reaction is done under existing of polymer which is used the also, as binder which it mentions later, it is desirable .

In this case amount used of polymer per organic silver salt 1 mass part is 0.01 to 10 0 mass part、 preferably 0.1 or 10 mass part.

[0045]

As for photosensitive silver halide which is manufactured with various method which youinscribed, for example sulfur containing compound、 gold compound、 platinum compound、 palladium compound、 silver compound、 tin compound、 chromium compound or chemical sensitization it is possible with thesecombinations to do.

Concerning method and protocol of this chemical sensitization. for example U.S. Patent 4,036,650 number andEnglish Patent No. 1.518.850 number each specification、 Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 1- 22430 number. it is stated in same51 - 78,319, same 51 - 81124 each

ている。

又ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第 3,980,482 号明細書に記載されているように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0046】

又、これらの感光性ハロゲン化銀には、照度不軌や、階調調整の為に元素周期律表の 6 族から 11 族に属する金属、例えば Rh、Ru、Re、Ir、Os、Fe 等のイオン、その錯体又は錯イオンを含有させることが出来る。

これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体又は錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。

これらの、移金属錯体及び金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される 6 配位錯体イオンが好ましい。

【0047】

一般式$[MaL_6]^m$

式中、Ma は元素周期表の 6~11 族の元素から選ばれる遷移金属、L は配位子、m は 0、-、2-、3-又は 4-を表す。

L で表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物(弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。

アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。

L は同一でもよく、また異なっていてもよい。

【0048】

Ma として特に好ましい具体例は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、イリジウム(Ir)及びオスミウム(Os)である。

【0049】

これらの金属錯体又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。

【0050】

これらの金属のイオン、金属錯体及び錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀

disclosure.

In addition when converting portion of organic silver salt to photosensitive silver halide with the silver halide formation component . as stated in U.S. Patent 3.980.482 specification. amide compound of low-molecular-weight it is possibleto coexist in order to achieve sensitization.

[0046]

Contain complex or complex ion of metal、 for example Rh、 Ru、 Re、 Ir、 Os、 Fe or other ion、 which because of illumination lawlessness and gradation adjustment from Group 6 of element Periodic Table belongsto Group 11 is possible to these photosensitive silver halide of also,.

These metal ion may introduce metal salt to silver halide that way. but it canintroduce into silver halide in form of metal complex or complex ion.

As these. transferring/changing metal complex and metal complex ion, hexadentate complex ion whichis displayed with below-mentioned General Formula is desirable.

[0047]

General Formula {MaL_6 } <sup>m

In Formula. as for Ma as for transition metal、 L which from element of 6 - Group 11 of element Periodic Table is chosen 0. -, 2 -, 3 - or 4 - youdisplay ligand、 m.

halide compound (fluoride、 chloride、 bromide and iodide). you can list cyanide、 cyanate、 thiocyanate、 seleno cyanate、 telluro cyanate、 azido and each ligand、 nitrosyl、 thionitrosyl etc of aquo as embodiment of ligand which is displayed with L, it is a preferably aquo、 nitrosyl and a thionitrosyl etc.

When aquo ligand exists, one or two of ligand isoccupied, it is desirable .

L may be same, in addition to differ is possible.

[0048]

Especially desirable embodiment, rhodium (Rh). ruthenium (Ru), rhenium (Re), iridium (Ir) and is osmium (Os) as Ma.

[0049]

These metal complex or complex ion it is good even with one kind and. metal of same kind and metal of different kind 2 kinds or more it is possible tojointly use.

[0050]

As ion、 metal complex of these metal and content of complex ion. per mole of silver halide 1 X 10^{-9}~1 X 10^{-2}mole

1 モル当たり 1×10^{-9}~1×10^{-2} モルが適当であり、好ましくは1×10^{-8}~1×10^{-4}モルである。

過度の添加量は感度の低下や軟調、最高濃度の低下を引き起こすので好ましくない。

これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。

添加に際しては、数回に分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭 63-29603 号、特開平 2-306236 号、同 3-167545 号、同 4-76534 号、同 6-110146 号、同 5-273683 号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

【0051】

これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類)に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl、KCl とを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第 3 の水溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。

特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl、KCl とを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

being suitable generally. it is a preferably $1\ X\ 10^{-8}$~$1\ X\ 10^{-4}$mole.

Because excessive addition quantity decrease and soft pitch of sensitivity. causes thedecrease of maximum concentration. it is not desirable.

It adds compound which offers ion or complex ion of these metal,at time of silver halide grain forming, is installed in silver halide particle it is desirablemanufacturing silver halide particle, in other words is possible to add ,with whichever step of front and back of nucleus formation、 growth and physical ripening、 chemical sensitization,but to add with step of especially nucleus formation、 growth and physical ripening, itis desirable Furthermore it is desirable, adds with step of most preferably nucleus formation to addwith step of nucleus formation、 growth.

At time of addition, dividing into several times. to be possible toadd, it is possible also in silver halide particle to contain in uniform, and, as Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 29603 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 306236 number, same 3 - 167545. same 4 -76534. same 6 - 110,146, same in 5 - 273683 etc stated, being able togive distribution inside particle, it is possible also to contain.

[0051]

Melting in water or suitable organic solvent (for example alcohols、 ethers、 glycols、 ketones、 esters、 amides), it can add these metal compound,, but the aqueous solution of powder of for example metal compound or aqueous solution which melts metal compound and NaCl、 KCl together, method of adding to water soluble silver salt solution in the grain forming or in water solubility halide solution. Or when silver salt solution and halide solution are mixed simultaneously, of adding as aqueous solution of third manufacturing silver halide particle with method of 3 liquid simultaneous mixtures method. Method of throwing aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor in grain forming. Or at time of silver halide manufacturing beforehand adding another silver halide particle which ion or complex ion of metal dope is done, there isa method etc which it melts.

Especially, method which adds aqueous solution of powder of metal compound or aqueous solution which melts metal compound and NaCl、 KCl together to water solubility halide solution is desirable.

When adding to particle surface, at time immediately after or physical ripening grain forming middle or when ending or time of chemical ripening it ispossible also to throw aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor.

【0052】

本発明においては、感光層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のために、感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の全結合剤に対し、質量比で 0.5~30%含有することが好ましい。

【0053】

また、支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設ける場合は、非感光層側の少なくとも1層中にマット剤を含有することが好ましく、感光材料のすべり性や指紋付着防止のためにも感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の反対側の層の全結合剤に対し、質量比で 0.5~40%含有することが好ましい。

【0054】

本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。

例えば、無機物としては、スイス特許第 330,158 号等に記載のシリカ、仏国特許第 1,296,995 号等に記載のガラス粉、英国特許第 1,173,181 号等に記載のアルカリ土類金属、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。

有機物としては、米国特許第 2,322,037 号等に記載の澱粉、ベルギー特許第 625,451 号や英国特許第 981,198 号等に記載された澱粉誘導体、特公昭 44-3643 号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第 330,158 号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第 3,079,257 号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第 3,022,169 号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

【0055】

マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。

マット剤の大きさはマット剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。

本発明においてマット剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。

[0052]

Regarding to this invention. it contains matte agent on photosensitive layer side tobe desirable. for scratching prevention of image after thermal developing. the matte agent is allotted to surface of photosensitive material. it is desirable ,0.5 - 30% it contains matte agent with mass ratio vis-a-vis all binder of photosensitive layer side. it is desirable.

[0053]

In addition, when carrier nonphotosensitive layer is provided in opposite side of thescissors photosensitive layer. nonphotosensitive layer side matte agent is contained at least in 1 layer to be desirable, matte agent is allotted to surface of the photosensitive material even slipperiness of photosensitive material and because of fingerprint deposition prevention. to bedesirable , matte agent in all binder of layer of opposite side of photosensitive layer side confronting, 0.5 - 40% it contains with mass ratio it is desirable.

[0054]

Regarding to this invention. material of matte agent which is used is goodwith whichever of organic matter and inorganic substance.

As for example inorganic substance, you can use alkaline earth metal、 zinc or other carbonate etc which is stated in glass powder、 English Patent No. 1,173,181 number etc which is stated in silica、 French Patent 1st,296,995 number etc whichis stated in Swiss Patent 330,158 number etc as matte agent.

As organic matter, organic matte agent like polycarbonate which is stated in polyacrylonitrile、 U.S. Patent 3,022,169 number etc which is stated in polystyrene or poly methacrylate、 U.S. Patent 3,079,257 number etc which isstated in polyvinyl alcohol、 Swiss Patent 330,158 number etc which is stated in starch derivative、 Japan Examined Patent Publication Sho 4 4- 3643 number etcwhich is stated in starch、 Belgian Patent No. 625,451 number and English Patent No. 981,198 number etcwhich are stated in U.S. Patent 2,322,037 number etc can be used.

[0055]

shape of matte agent. fixed form. is good amorphous whichever. but with preferably fixed form. it can use spherical shape desirably.

size of matte agent when converting volume of matte agent to the spherical shape. is displayed with diameter.

Regarding to this invention, particle diameter of matte agent this spherical shape show the diameter saw which is converted.

【0056】

本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が 0.5μm~10μm であることが好ましく、更に好ましくは 1.0μm~8.0μm である。

又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に、好ましくは 40%以下であり、特に好ましくは 30%以下となるマット剤である。

【0057】

ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値)×100

これらのマット剤は任意の構成層中に含むことができるが、本発明の目的を達成するためには好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

【0058】

本発明に係るマット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。

また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

マット剤の添加量は、マット粒子の大きさによりヘイズの問題にならないレベルで適宜決定することができるが、0.01mg/m^2~1g/m^2 で使用するのがよい。

過度の添加は、ヘイズが問題となる。

【0059】

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、触媒活性量のハロゲン化銀、還元剤、及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常、有機結合剤マトリックス中に分散した状態で含有している熱現像感光材料であることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば 80 deg C~140 deg C)に加熱されることで現像される。

加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀

[0056]

As for matte agent which is used for this invention, average particle diameter is 0.5;mu m~10 ;mu m. it is desirable . furthermore it is a preferably 1.0 ;mu m~8.0 ;mu m.

As variance of also, particle size distribution, it is 50% or less, it is desirable ,furthermore, with preferably 40 % or less , it is a matte agent which becomes particularly preferably 30 % or less.

[0057]

Here, variance of particle size distribution is value which is displayed withbelow-mentioned formula.

(standard deviation of particle diameter) / (mean of particle diameter) X 100

These matte agent include in constituent layer of option, it is possible ,but in order to achieve objective of this invention, most it is a layer of outside considered as preferably carrier.

[0058]

addition method of matte agent which relates to this invention, dispersing in the precoating liquid, is good even with method which coating fabric isdone and, coating fabric after doing coating solution, before drying ends,making use of method which matte agent spraying is done it is good.

In addition when matte agent of kind of plural is added, it ispossible to jointly use method of both.

It can decide addition quantity of matte agent, appropriately with level which does not become problem of haze depending upon size of mat particle, but it is good to use with 0.01 mg/m^2~1g/m^2.

As for excessive addition, haze becomes problem.

[0059]

photothermographic material of this invention being something which forms photograph image with the thermal developing process , reducible silver source (organic silver salt), is photothermographic material which is contained with state which usually, disperses silver halide、 reductant、 of catalytic amount and colorant whichcontrols color of according to need silver in organic binder matrix, it is desirable .

photothermographic material of this invention is stability with ambient temperature, but after exposingit is developed by fact that it is heated to high temperature (for example 80 deg C~140 deg C).

silver is formed by fact that it heats organic silver salt (It functions as oxidant.) with via redox reaction between

を生成する。

この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。

露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0060】

本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光性層を有している。

支持体の上に熱現像感光層のみを形成しても良いが、この上に少なくとも 1 層の非感光性層を形成することが好ましい。

【0061】

又、感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するために感光性層と同じ側にフィルター染料層および/又は反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバッキング層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。

【0062】

本発明の熱現像感光材料中にはカブリ防止剤が含まれて良い。

有効なカブリ防止剤として例えば米国特許第 3,589,903 号などで知られている水銀化合物は環境的に好ましくない。

そのため非水銀カブリ防止剤の検討が古くから行われてきた。

非水銀カブリ防止剤としては例えば米国特許第 4,546,075 号及び同第 4,452,885 号及び特開昭 59-57234 号に開示されている様なカブリ防止剤が好ましい。

【0063】

好ましいカブリ防止剤の例としては特開平 9-90550 号段落番号〔0062〕~〔0063〕に記載されている化合物である。

さらに、その他の好適なカブリ防止剤は米国特許第 5,028,523 号及び欧州特許第 600,587 号、同第 605,981 号、同第 631,176 号に開示されている。

【0064】

本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭 63-159841 号、同 60-140335 号、同 63-231437

reductant .

This redox reaction is promoted with catalysis of latent image which with exposureoccurs in silver halide.

silver which is formed with reaction of organic silver salt in exposed region offers black picture, this forms unexposed region and control . can doformation of image.

It advances this reaction process, with thing forming which supplies thewater or other treatment solution from outside.

[0060]

photothermographic material of this invention has had photosensitive layer of at least one layer on carrier.

It is good forming only thermal developing photosensitive layer on carrier, but forms nonphotosensitive layer of1 layer at least on this is desirable.

[0061]

In order to control quantity or wavelength distribution of light which ispassed in also. photosensitive layer it is good to filter dye layer and/or opposite side forming antihalation dye layer、 so-called backing layer on thesame side as photosensitive layer and. it is good making dye or pigment photosensitive layer include.

[0062]

antifoggant is good being included in photothermographic material of this invention.

mercury compound which is known with for example U.S. Patent 3,589,903 number etc as effective antifoggant is notdesirable in environmental.

Because of that examination of nonaqueous silver antifoggant was done the for a long time.

Kind of antifoggant which is disclosed in for example U.S. Patent 4,546,075 number and same No. 4.452,885 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-57234 number as nonaqueous silver antifoggant is desirable.

[0063]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-90550 number paragraph number {0062} - it is a compound which is stated in {0063} asexample of desirable antifoggant.

Furthermore, other preferred antifoggant are disclosed in U.S. Patent 5.028,523 number and the European Patent 600.587 number, same No. 605.981 number and same No. 6 31.176 number.

[0064]

You can use to photothermographic material of this invention. sensitizing dye which is stated in for example Japan

号、同 63-259651 号、同 63-304242 号、同 63-15245 号、米国特許第 4.639.414 号、同第 4,740,455号、同第4,741,966号、同第4.751.175 号、同第 4.835.096 号に記載された増感色素が使用できる。

本発明に使用される有用な増感色素は例えば Research Disclosure17643IV-A 項(1978 年 12 月 p.23)、同 18431X 項(1979 年 8 月 p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

例えば特開平 9-34078 号、同 9-54409 号、同 9-80679 号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0065】

本発明では、熱現像感光材料中に、必要に応じて、増感剤、有機または無機の填料、界面活性剤、ステイン防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐水化剤、分散剤、安定化剤、可塑剤、被覆助剤、消泡剤、蛍光染料、高級脂肪酸の金属塩などを添加してもよい。

【0066】

熱現像感光層は複数層にしてもよく、又階調の調節のために感度を高感度層/低感度層又は低感度層/高感度層にしてもよい。

各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加してもよい。

【0067】

(支持体)支持体としては、紙、合成紙、不織布、金属箔、プラスチックフィルムなどの支持体が使用可能であり、またこれらを組み合わせた複合シートを任意に用いてよい。

更に、支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートまたはシンジオタクチックポリスチレン等の支持体が好ましく、2軸延伸や熱固定した光学的に等方性が高く、寸法安定性のよい 50μm~400μm 厚のものがよい。

【0068】

〈画像露光〉露光方法としては、特開平 9-304869 号明細書、同 9-311403 号および特開

Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 159841 number, same 60 - 140335, same 63 - 231,437, same 63 -259651, same 63 - 304242, same 63 - 15245, U.S. Patent 4,639,414 number, same No. 4,740,455 number, same No. 4,741,966 number, same No. 4,751,175 number and same No. 4,835,096 number.

useful sensitizing dye which is used for this invention for example research Disclosure17643IV-Item A (1978 December p.23), in same 18,431 X section (1979 August p.437) statement or is stated in literature which quotation is done.

Especially, sensitizing dye which possesses spectrum sensitivity which issuited for spectral characteristic of various scanner light source can be selected profitably.

for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-34078 number, same 9 - is stated it can use 54409, same in 9 -80679 compound which desirably.

[0065]

With this invention, in photothermographic material, it is possible to add metal salt etc of loading material、 detergent、 stain inhibitor、 ultraviolet absorber、 antioxidant、 waterproofing agent、 dispersant、 stabilizer、 plasticizer、 coating aid、 foam inhibitor、 fluorescent dye、 higher aliphatic acid of according to need、 sensitizer、 organic or inorganic.

[0066]

thermal developing photosensitive layer it is possible, with as multiple layers in addition for adjusting gradation it is possible sensitivity to high sensitivity layer /low sensitivity layer or low sensitivity layer /high sensitivity layer.

It is possible to add various additive to whichever of photosensitive layer、 nonphotosensitive layer、 or other forming layer.

[0067]

As (carrier) carrier, paper、 synthetic paper、 non-woven fabrics、 metal foil、 plastic film or other carrier being usable , it is possible to use the composite sheet which in addition combines these for option.

Furthermore, polyethylene terephthalate、 polyethylene naphthalate or syndiotactic polystyrene or other carrier is desirable as carrier, the biaxial drawing and isotropy is high in optical which heat-set is done,those of 50;mu m~400 ;mu m thick where dimensional stability is good are good.

[0068]

As {image exposure } exposure method, laser exposure it is possible Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-304869

2000-10230 号明細書記載の方法によりレーザー露光することができる。

本発明の熱現像感光材料の露光は、当該感材に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。

例えば、当該感材を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザーパワーがハイパワーである事や、感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザー(780nm、820nm)がより好ましく用いられる。

【0069】

〈熱現像装置〉熱現像感光材料を現像する装置は、特開平 11-65067 号明細書、同 11-72897 号および同 11-84619 号明細書記載の装置を使用することができる。

【0070】

【実施例】

以下実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0071】

実施例 1

下塗り済み写真用支持体の作製

光学濃度で 0.170 に青色着色した市販の 2 軸延伸熱固定済みの厚さ 175μm のポリエチレンテレフタレートフィルムの両面にコロナ放電処理($8W/m^2$・分)を施し、一方の面に下記下塗り塗布液 a-1 を塗設し乾燥させて下塗り層 A-1 とし、また反対側の面に下記下塗り塗布液 b-1 を塗設し乾燥させてバック層側下塗り層 B-1 とした。

【0072】

specification、 same 9 - 311.403and with method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication 2000-10230 specification .

Exposure of photothermographic material of this invention uses appropriate light source vis-a-vis color sensitivity which is granted to this said sensitive material. it is desirable.

When can feel for example this said sensitive material in infrared light, if they are infrared light limits, it isa applicable in every light source, but from or other point which can designatething and photosensitive material where laser power is high power as transparent, it canuse infrared semiconductor laser (780 nm、 820 nm) more desirably.

[0069]

device which develops {thermal developing device} photothermographic material Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 1- 65067 specification、 same 11 - is statedcan use device which 72897 and for same 11 - 84619 specification .

[0070]

[Working Example(s)]

Listing below Working Example, you explain this invention in detail, but the embodiment of this invention is not limited in this.

[0071]

Working Example 1

Production of undercoating being completed photography support

With optical density blue it colors it administered corona treatment (Equivalent of 8 W/m^2*) to the both surfaces of polyethylene terephthalate film of thickness 175 ;mu m commercial biaxial drawing heat-set in 0.170, coating didbelow-mentioned undercoating coating solution a-1 in one surface and dried and made undercoating A-1,in addition in surface of the opposite side below-mentioned undercoating coating solution b-1 coating it didand dried made backing layer side undercoating B-1.

[0072]

下塗り塗布液a－1 undercoating coating solution a - 1						
ブチルアクリレート(30 質量 %) butyl acrylate (30 mass %)						

t−ブチルアクリレート(20質量%) t-butyl acrylate (20 mass %)						
スチレン(25質量%) styrene (25 mass %)						
2−ヒドロキシエチルアクリレート(25質量%) 2 -hydroxyethyl acrylate (25 mass %)						
の共重合体ラテックス液(固形分30%) copolymer latex solution (solid component 30 %)					0. 08g/m2 0.08 g/m<SP>2</SP>	
ヘキサメチレン−1, 6−ビス(エチレンウレア) 0. 008g/m2 下塗り塗布液b−1ブチルアクリレート(40質量%)スチレン(20質量%)グリシジルアクリレート(40 質量%) hexamethylene - 1,6 - bis (ethylene urea) 0.008 g/m<SP>2</SP> undercoating coating solution b - 1 butyl acrylate (40 mass %) styrene (20 mass %) glycidyl acrylate (40 mass %)						
の共重合体ラテックス液(固形分30%) copolymer latex solution (solid component 30 %)					0. 08g/m2 0.08 g/m<SP>2</SP>	
ヘキサメチレン−1, 6−ビス(エチレンウレ ethylene ウレ hexamethylene - 1,6 - bis					08g 08 g	m2 m2

引き続き、下塗り層 A-1 及び下塗り層 B-1 の上表面に、$8W/m^2$·分のコロナ放電を施し、下塗り層 A-1 の上には、下記下塗り上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚 0.1μm になる様に下塗り上層 A-2 として、下塗り層 B-1 の上には下記下塗り上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚 0.1μm になる様に下塗り上層 B-2 を塗設した。

【0073】

下塗り上層塗布液 a-2

Continuously, corona discharge of equivalent to 8 W/m^2* was administered to top surface of undercoating A-1 and undercoating B-1,, in order on undercoating B-1 thebelow-mentioned undercoating top layer coating solution b-2 to become dry film thickness 0.1 ;mu m in order to become dry film thickness 0.1 :mu m, with below-mentioned undercoating top layer coating solution a-2 as undercoating top layer A-2, the undercoating top layer B-2 coating was done on undercoating A-1.

[0073]

undercoating top layer coating solution a-2

ゼラチン gelatin				0. 4g/m2 0.4 g/m<SP>2</SP>
シリカ粒子(平均粒径2μm) 下塗り上層塗布液b−2				0. 01g/m2

silica particle (average particle diameter 2 :mu m) undercoating top layer coating solution b - 2				0.01 g/m<SP>2</SP>	
スチレンブタジエン共重合ラテックス液(固形分20%) 0. 08g/m2 styrene butadiene copolymerized latex liquid (solid component 20 %) 0.08 g/m<SP>2</SP>					
ポリエチレングリコール(質量平均分子量900) polyethylene glycol (mass average molecular weight 900)				0. 036g/m2 0.036 g/m<SP>2</SP>	
シリカ粒子(平均粒子径3μm) silica particle (average particle diameter 3 ;mu m)				0. 01g 0.01 g	m2 m2

感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製

水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35 deg C、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlとこれと当量の(98/2)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液370mlを、pAg7.7に保ちながらコントロールドダブルジェット法で10分間かけて添加した。

その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5.0に調整して平均粒子サイズ0.06μm、粒子サイズの変動係数8%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。

この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

【0074】

粉末有機銀塩Aの調製

4720mlの純水にベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.8g、ステアリン酸54.9gを80 deg Cで溶解した。

次に高速で攪拌しながら1.5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し十分に攪拌した。

次に、濃硝酸6.9mlを加えた後55 deg Cに冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。

該有機酸ナトリウム溶液の温度を55 deg Cに保ったまま、上記感光性ハロゲン化銀乳剤A(銀0.038モルを含む)と純水450mlを添加し5分間攪拌した。

Manufacturing photosensitive silver halide emulsion A

Melting inert gelatin 7.5g and potassium bromide 10 mg in water 900 ml, afteradjusting temperature 35 deg C、 pH to 3.0, while aqueous solution 370 ml which includes silver nitrate 74g and this and maintaining potassium bromide of mole ratio of (98 / 2) of equivalent and aqueous solution 370 ml which includes potassium iodide, at pAg 7.7 10 min applyingwith controlled double jet method, it added.

After that 4 -hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazaindene 0.3g were added and pH was adjusted 5.0 with the NaOH and cubic silver iodobromide particle of variance 8%、 [100] surface ratio 87% of average particle size 0.06 ;mu m、 particle size was acquired.

coagulation and settling doing making use of gelatin flocculant, adjusting pH 5.9、 pAg 7.5 in this emulsion including phenoxy ethanol 0.1 g after desalting, it acquired photosensitive silver halide emulsion A.

[0074]

Manufacturing powder organic silver salt A

behenic (docosanoic) acid 111.4g、 arachidic acid 83.8g、 stearic acid 54.9g was melted in pure water of 4720 ml with 80 deg C.

While agitating next with high speed, it added sodium hydroxide water solution 540.2 ml of 1.5 mol/l and agitated to fully.

Next, after adding concentrated nitric acid 6.9 ml, cooling in 55 deg C, it acquired the organic acid sodium solution.

While temperature of said organic acid sodium solution was maintained at 55 deg C. theabove-mentioned photosensitive silver halide emulsion A (silver 0.038 mole is included.) with it added pure water 450 ml and 5 min agitated.

次に 1mol/l の硝酸銀溶液 760.6ml を 2 分間かけて添加し、さらに 20 分攪拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。

その後、濾液の電導度が 2μS/cm になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、所定の濃度まで水を加えて仕上げた。

【0075】

感光層塗布液の調製

上記で下塗りを施した支持体上に感光層側を A-2 になるように以下の各層を順次形成し、試料を作製した。

尚、乾燥は各々75 deg C、1 分間で行った。

【0076】

2 min applying silver nitrate solution 760.6 ml of 1 mol/l next. it added. furthermore 20 min agitated. it removed water soluble salt with filtration.

After that, until electrical conductivity of filtrate becomes 2;mu S/cm. itrepeated water wash、 filtration with deionized water , it finished including thewater to predetermined concentration.

[0075]

Manufacturing photosensitive layer coating solution

In order on carrier which administers undercoating at description above photosensitive layer side to become A-2, each layer below sequential was formed,sample was produced.

Furthermore it dried with each 75 deg C、 1 minute .

[0076]

感光層面側塗布 photosensitive layer surface coating							
第1層: ハレーション防止層(AH)層 結合剤(PVB−1: 重合度600) first layer:antihalation layer (AH) layer binder (PVB - 1:degree of polymerization 600)					1. 2g／m2 1.2 g/m<SP>2</SP>		
ハレ ハレ	ーション防止染 ーション prevention dyeing	料 C1 Charge C1	2 2		0 0	5 モル 5 mole	m2 m2

第 2 層:感光層

感光層の調製は以下の組成物をメチルエチルケトン溶液に添加し、塗布液を調製した。

銀量として 1.2g/m^2 なる量のハロゲン化銀と有機銀塩の調製液をポリマー結合剤と混合した。

【0077】

second layer: photosensitive layer

Manufacturing photosensitive layer added composition below to methylethyl ketone solution,manufactured coating solution.

silver halide of quantity 1.2 g/m^2 as silver amount and prepared liquid of the organic silver salt were mixed with polymer binder.

[0077]

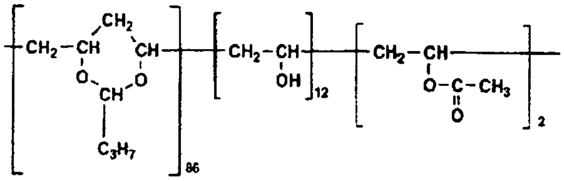
結合剤(PVB−1: 重合度 PVB - 1:degree of polymerization binder			5. 6g／m2 5.6 g/m<SP>2</SP>
アミン化合物(表1 記載) amine compound (Table 1 statement)			. 3×10-4 モル／m2 . 3 X 10-4 mole/m2
増感色素A	1		0-4 モル／Ag1 モル

sensitizing dye A	1		0 - 4 mole/Ag 1 mole					
ハレーショ Ha reesi よ	ン防止染料C1 ン prevention dye C1	. 1 ×10-5 モル／m2 . 1 X 10-5 mole/m2						
カブリ防止剤1：ピリジニウムヒドロブロミドパーブロミド antifoggant 1:pyridinium hydro bromide per bromide								
						0. 3㎎／m 2 0.3 mg/m2		
カブリ防止剤2: イソチアゾ antifoggant 2:iso thia ゾ	1. 2㎎／m 2 1.2 mg/m2							
カブリ防止剤3: 5－メチルベンゾトリアゾール antifoggant 3:5 - methyl benzotriazole								
						1 20㎎／m 2 120 mg/m2		
現像剤(1 1 developer	, 1－ビス(2－ヒドロキシ－3, 5－ジメチルフェニル)－3, 1 -bis (2 -hydroxy - 3,5 -di methyl phenyl) - 3,							
5, 5,	5－ 5 -		リ jp9	メチル methyl	キサン) キ sun)	3. 3mmo 3.3 mm o		m2 m2

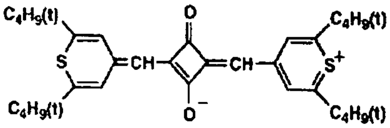
【0078】 [0078]

【化 11】 [Chemical Formula 11]

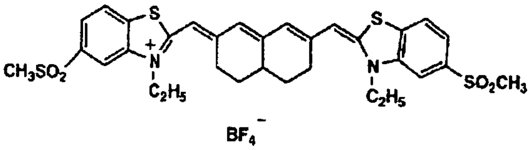
PVB－1



C1



A1



【0079】

[0079]

第3層: 保護層 third layer:protective layer		
結合剤(セルロースアセテートブチレート) binder (cellulose acetate butanoate)	1．2g／m2 1.2 g/m<SP>2</SP>	
シリカマット剤(平均粒子径3μm) silica matte agent (average particle diameter 3 ;mu m)	0．5g 0.5 g	m2 m2

感光層と反対側(下塗り B-2)にバック層およびバック層の保護層を塗布した。

protective layer of backing layer and backing layer coating fabric was done in the photosensitive layer and opposite side (undercoating B-2).

【0080】

[0080]

バック層面塗布 backing surface coating fabric		

第1層: バック層 first layer:backing layer		
結合剤(PVB−1: 重合度600) binder (PVB - 1:degree of polymerization 600)	1. 2g／m2 1.2 g/m<SP>2</SP>	
染料C1 (AHおよび感光層と同じ) dye C1 (Same as AH and photosensitive layer)	70mg／m2 70 mg/m2	
第2層: バック層保護膜 second layer:backing layer protective film		
セルロースアセテートブチレート cellulose acetate butanoate	0. 8g／m2 0.8 g/m<SP>2</SP>	
マット剤(PMMA: 平均粒径3μm) matte agent (PMMA:average particle diameter 3 ;mu m)	0. 02g／m2 0.02 g/m<SP>2</SP>	
界面活性剤(N−プロピルパーフロロオクチルスルホンアミド酢酸) detergent (N - propyl perfluorooctyl sulfonamide acetic acid)		
	0. 02g 0.02 g	m2 m2

写真性能の評価	evaluation of photographic performance
露光および現像の条件は、熱現像感光材料を 810nm の半導体レーザーを有するレーザー感光計で露光し、次いで熱ドラムを用いて 120 deg C で 8 秒間熱現像処理した。	photothermographic material it exposed condition of exposure and development, with the laser sensitometer which possesses semiconductor laser of 810 nm, 8 second thermal developing process it did with 120 deg C making use of hot drum next.
その際、露光及び現像は 25 deg C、相対湿度 50%に調湿した部屋で行った。	At that occasion, in 25 deg C、 relative humidity 50% it did exposure and development with room which moisture adjustment is done.
得られた画像の感度とカブリを自動濃度計により評価を行った。	evaluation was done sensitivity and fog of image which itacquires with automatic densitometer .
感度はカブリより 0.3 高い濃度を与える露光量の比の逆数で評価した。	sensitivity evaluation did with inverse of ratio of exposure dose whichgives concentration which 0.3 is higher than fog.
カブリの測定は、未露光の試料を熱現像し、濃度を測定した。	It measured fog, unexposed sample thermal developing measured concentration.
コントラストは、濃度 1.5 を与える写真特性曲線	It calculated contrast, from slope of tangent with respect to

上の接線の傾きから算出した。

最高濃度の測定は、濃度 1.5 を与える露光量の 10 倍の露光量を与えた点の濃度を測定した。

【0081】

保存性の試験は、塗布乾燥された熱現像感光材料の試料を 23 deg C、相対湿度 50%の部屋に 3 日間保存した後、試料を 2 つに分け、一方を 45 deg C、相対湿度 80%の部屋に 3 日保存(高湿保存試料)し、一方はそのまま 23 deg C、相対湿度 50%の部屋に保存した(常湿試料)。

保存された 2 つの試料を露光現像し、カブリの差およびコントラストの変化を求めた。

カブリの差およびコントラストの差が少ない程保存性があることを示す。

【0082】

耐傷性の評価は、深さ 3 μm の凹凸のあるローラーで 5kPa の加重を掛けながら試料を擦過して傷のレベルを目視評価した。

傷のないレベルを 5、傷が最も多いレベルを 1 とし、中程度で、実用的に問題ないレベルを 3 として評価した結果を表 1 に示す。

尚、比較に使用した化合物はトリエチルアミンである。

【0083】

【表 1】

photographic behavior curve which gives concentration 1.5.

Measurement of maximum concentration measured concentration of point which gives exposure dose of 10 times of exposure dose which gives concentration 1.5.

[0081]

Test of storage property sample of photothermographic material which coating and drying is done 3-day period after retaining, divided sample into two in room of 23 deg C、 relative humidity 50%, on one hand 3 days retention (high humidity retention sample) did in room of 45 deg C、 relative humidity 80%, retained on one hand that way in room of 23 deg C、 relative humidity 50% (ambient humidity sample).

2 sample which are retained exposure and development were done, difference of the fog and change of contrast were sought.

When difference of fog and difference of contrast are little,there is a storage property, it shows .

[0082]

While applying added weight of 5 kPa with roller which has relief of depth 3 ;mu m chafing doing sample, level of scar visual evaluation it did evaluation of scratch resistance.

level which does not have scar 5, level where scar ismost is designated as 1, with medium extent, result which evaluation isdone is shown in Table 1 with level which is not problem in practical as 3.

Furthermore compound which is used for comparison is triethylamine.

[0083]

[Table 1]

試料番号	アミン化合物		写真性能				保存性		耐傷性	備考
	種類	基の性質	カブリ	感度	コントラスト	最高濃度	カブリ差	コントラスト差		
101	無し		0.18	100	3.3	3.3	0.03	0.04	2	比較
102	比較	拡散性	0.18	100	3.4	3.3	0.02	0.03	2	比較
103	AD−1	拡散性	0.16	102	3.5	3.4	0.01	0.02	4	本発明
104	AD−3	拡散性	0.16	102	3.5	3.4	0.01	0.02	4	本発明
105	AD−5	拡散性	0.16	102	3.5	3.4	0.01	0.02	4	本発明
106	AD−7	拡散性	0.16	102	3.5	3.4	0.01	0.02	4	本発明
107	AD−9	吸着性	0.14	102	3.6	3.5	0.002	0.01	4	本発明
108	AD−11	吸着性	0.14	102	3.6	3.5	0.002	0.01	4	本発明
109	AD−13	耐拡散性	0.15	102	3.6	3.5	0.004	0.01	4	本発明
110	AD−14	耐拡散性	0.14	102	3.6	3.5	0.003	0.01	4	本発明
111	AD−17	吸着性	0.14	102	3.6	3.5	0.003	0.01	4	本発明
112	AD−19	拡散性	0.16	102	3.5	3.4	0.01	0.02	4	本発明
113	AD−21	拡散性	0.16	102	3.5	3.4	0.01	0.02	4	本発明

【0084】

表 1 から、本発明のアミン化合物を用いると、写真特性においてカブリが低く、感度、最高濃度およびコントラストが高く、保存性において耐湿性に優れ、傷の付きにくい熱現像感光材料を得ることが出来る。

【0085】

実施例 2

実施例 1 と同様に熱現像感光材料を作製したが、ここでは、結合剤(バインダー)に使用した一般式(2)で示した化合物の組成を表 2 のように変化させて試料を作製した。

組成の変化は、重合度 600 のポリ酢酸ビニルを鹸化度 70 から 99%になるように鹸化し、鹸化度の異なるポリビニルアルコールを予め作製し、これにブチルアルデヒドを反応させてブチラール化した。

アセタール化の条件は、鹸化されたポリビニルアルコールの 30%水溶液(固形分換算)中に 10%塩酸を加え、pH1.5、温度を 86 deg C に設定し、アセタール化度に相当するブチルアルデヒドを 10 分に亘り添加し、6 時間反応させ、析出した生成物を乾燥させた後、生成物をエタノールで洗浄精製した。

アセタール化度(d1)は残っている水酸基価から求めた。

性能評価は実施例 1 と同様に行った。

結果を表 2 に示す。

【0086】

【表 2】

[0084]

When from Table 1, amine compound of this invention is used, fog is lowin photographic behavior, sensitivity, maximum concentration and contrast are high, are superior in the moisture resistance in storage property, can acquire photothermographic material to which damage isdifficult to be done.

[0085]

Working Example 2

photothermographic material was produced in same way as Working Example 1, but here, the composition of compound which is shown with General Formula (2) which is used for binder (binder) like Table 2 changing, it produced sample.

Change of composition, in order from degree of saponification 70 to become 99%, saponification did polyvinyl acetate of degree of polymerization 600, produced polyvinyl alcohol where degree of saponification differsbeforehand, reacting, butyral formation did butyl aldehyde in this.

condition of acetalization set pH 1.5、 temperature to 86 deg C in 30% aqueous solution (solid fraction conversion) of polyvinyl alcohol which saponification is done including 10% hydrochloric acid, extended to 10 min and added butyl aldehyde which is suitable to degree of acetal formation, 6 -hour reaction did, after drying, with ethanol washed refined product which wasprecipitated product.

It sought degree of acetal formation (d1) from hydroxyl number which remains.

It did performance evaluation in same way as Working Example 1.

Result is shown in Table 2.

[0086]

[Table 2]

試料番号	アミン化合物	バインダー			保存性		耐傷性	備　考
		d1	d2	d3	カブリの差	感度		
201	AD－1	10	88	2	0.014	100	4	本発明
202	AD－2	60	39	1	0.012	100	4	本発明
203	AD－3	70	29	1	0.012	100	4	本発明
204	AD－4	80	19	1	0.011	100	4	本発明
205	AD－5	90	9	1	0.011	100	4	本発明
206	AD－6	86	12	2	0.011	100	4	本発明
207	AD－3	60	39	1	0.011	100	4	本発明
208	AD－4	70	29	1	0.011	100	4	本発明
209	AD－5	80	19	1	0.011	100	4	本発明
210	AD－6	90	9	1	0.011	100	4	本発明
211	AD－5	10	80	10	0.014	100	4	本発明
212	AD－6	30	50	20	0.013	100	4	本発明
213	AD－7	50	20	30	0.011	100	4	本発明
214	AD－8	80	18	2	0.011	100	4	本発明
215	AD－9	90	8	2	0.011	100	4	本発明

【0087】

実施例 2 の結果から、本発明のアミン化合物および本発明のブチラールを使用すると保存性および耐傷性が向上することがわかる。

【0088】

実施例 3

実施例 2 と同様に試料を作製したが、ここでは使用した結合剤(バインダー)に一般式(3)で示される分子間アセタール化したもの(表 3 参照)を使用した。

分子間アセタール化は、鹸化されたポリビニルアルコールをアセトン水溶液(水:アセトン=1:1)に固形分濃度が 76%になるように溶解し、pH1.5、温度を 96 deg C に設定し、アセタール化度に相当するブチルアルデヒドを 10 分に亘り滴下し、分子間アセタール化を作製した。

分子間の割合は、粘度法で分子量を算出して求めた。

分子間のアセタール化を無視できる固形分 1% 濃度の鹸化されたポリビニルアルコールのアセタール化を行い、予め粘度法で分子量を求め、固形分の高濃度ポリビニルアルコール中でのアセタール化の分子量の差から分子間の割合を求めた。

得られた試料の写真性能を実施例 1 と同様に

[0087]

When from result of Working Example 2, amine compound of this invention and butyral of this invention is used, storage property and scratch resistance it improves you understand.

[0088]

Working Example 3

sample was produced in same way as Working Example 2, but here the intermolecular acetalization which in binder (binder) which is used is shown with general formula (3)thing (Table 3 reference) which is done was used.

intermolecular acetalization, in order in acetone water solution (Water:acetone=1:1) for solid component concentration to become76%, melted polyvinyl alcohol which saponification is done, set pH 1.5、 temperature to 96 deg C, extended to 10 min and dripped butyl aldehyde which is suitable to degree of acetal formation, produced intermolecular acetalization.

Calculating molecular weight with viscosity method, it sought ratio of the intermolecular.

saponification of solid component 1% concentration which can ignore acetalization of intermolecular the acetalization of polyvinyl alcohol which is done was done, molecular weight was soughtbeforehand with viscosity method, ratio of intermolecular was sought fromdifference of molecular weight of acetalization in high concentration polyvinyl alcohol of solid component.

photographic performance of sample which it acquires was

評価した。

得られた結果を表3に示す。

【0089】

【表 3】

done evaluation in thesame way as Working Example 1.

Result which it acquires is shown in Table 3.

[0089]

[Table 3]

試料番号	アミン化合物	バインダー				保存性		耐傷性	備　考
		d1	d2	d3	d4	カブリの差	感度		
301	AD－1	86	12	1	0	0.014	100	5	本発明
302	AD－1	86	12	1	1	0.011	100	4.5	本発明
303	AD－1	86	12	1	2	0.011	100	4.5	本発明
304	AD－1	86	12	1	5	0.011	100	4.5	本発明
305	AD－1	81	12	1	6	0.011	100	5	本発明
306	AD－1	79	12	1	8	0.011	100	5	本発明
307	AD－1	67	12	1	12	0.009	100	5	本発明
308	AD－1	62	12	1	16	0.009	100	5	本発明
309	AD－1	57	12	1	20	0.009	100	5	本発明
310	AD－3	86	12	2	1	0.011	100	4.5	本発明
311	AD－3	77	12	2	10	0.011	100	5	本発明
312	AD－3	67	12	2	12	0.009	100	5	本発明
313	AD－3	57	12	2	16	0.009	100	5	本発明
314	AD－5	85	12	2	10	0.011	100	5	本発明
315	AD－5	85	12	2	20	0.009	100	5	本発明

【0090】

本発明のアミン化合物および分子間アセタール化ポリマーを用いると、保存性および耐傷性に優れた熱現像感光材料を得ることが出来る。

【0091】

実施例 4

実施例 1 と同様に試料を作製したが、ここでは感光層側の塗布は下塗り済み支持体を使用し、感光層側の結合剤(バインダー)に表 4 に示すラテックスを使用する水系塗布を行った。

結合剤の比較には重合度 500、鹸化度 99%のポリビニルアルコール(PVA)を使用した。

性能評価は実施例 1 と同様に行った。

結果を表 4 に示す。

【0092】

[0090]

When amine compound and intermolecular acetalization polymer of this invention are used, photothermographic material which issuperior in storage property and scratch resistance can be acquired.

[0091]

Working Example 4

sample was produced in same way as Working Example 1, but here as forcoating fabric of photosensitive layer side undercoating being completed carrier wasused, aqueous system coating fabric which uses latex which in binder (binder) of photosensitive layer side is shown in Table 4 was done.

polyvinyl alcohol (PVA) of degree of polymerization 500、 degree of saponification 99% was used to comparison of binder.

It did performance evaluation in same way as Working Example 1.

Result is shown in Table 4.

[0092]

【表 4】

[Table 4]

試料番号	アミン化合物		バインダー	写真性能				保存性		耐傷性	備　考
	種類	基の性質	ラテックス	カブリ	感度	コントラスト	最高濃度	カブリ差	コントラスト差		
401	無し		PVA	0.19	100	3.3	3.3	0.04	0.04	2	比　較
402	比較	拡散性	L5	0.18	100	3.3	3.3	0.03	0.03	2	比　較
403	AD－1	拡散性	L5	0.17	102	3.4	3.4	0.02	0.02	5	本発明
404	AD－3	拡散性	L5	0.17	102	3.4	3.4	0.02	0.02	5	本発明
405	AD－5	拡散性	L5	0.17	102	3.4	3.4	0.02	0.02	5	本発明
406	AD－7	拡散性	L5	0.17	102	3.4	3.4	0.02	0.02	5	本発明
407	AD－9	吸着性	L2	0.16	102	3.5	3.5	0.01	0.01	5	本発明
408	AD－11	吸着性	L2	0.16	102	3.5	3.5	0.01	0.01	5	本発明
409	AD－13	耐拡散性	L2	0.15	102	3.5	3.5	0.01	0.01	5	本発明
410	AD－14	耐拡散性	L2	0.16	102	3.5	3.5	0.01	0.01	5	本発明
411	AD－17	吸着性	L12	0.16	102	3.5	3.5	0.01	0.01	5	本発明
412	AD－19	拡散性	L16	0.17	102	3.4	3.4	0.02	0.02	5	本発明
413	AD－21	拡散性	L18	0.17	102	3.4	3.4	0.02	0.02	5	本発明

【0093】

結合剤にラテックスを使用する水系塗布においても本発明の化合物を使用すると保存性および耐傷性に優れることがわかる。

【0094】

実施例 5

実施例 1 の試料 101 と同様に試料 503~510 を作製したが、ここでは下記表 5 に示す一般式(1)で表される化合物(添加量:9.3 × 10^{-4} モル/m^2)及び架橋剤を使用した。

架橋剤の使用量は、感光層の結合剤に 0.02 ミリモル/m^2 とした。

結果を表 5 に示す。

【0095】

【表 5】

[0093]

When compound of this invention is used regarding aqueous system coating fabric which uses latex for binder it is superior in storage property and the scratch resistance, understands .

[0094]

Working Example 5

sample 503~510 was produced in same way as sample 101 of Working Example 1, buthere compound which is displayed with General Formula (1) which is shown inbelow-mentioned Table 5 (addition quantity:9.3 X 10^{-4}mole/m^2) and crosslinking agent was used.

amount used of crosslinking agent made 0.02 millimole/m^2 in binder of photosensitive layer.

Result is shown in Table 5.

[0095]

[Table 5]

試料番号	一般式(1)	架橋剤	写真性能		保存性	耐傷性	備　考
	化合物		カブリ	感度	カブリ		
101	無し	無し	0.07	100	0.09	2	比　較
203	AD−3	無し	0.04	106	0.05	4	本発明
503	AD−5	H2	0.03	108	0.04	4	本発明
504	AD−7	H5	0.03	108	0.04	4	本発明
505	AD−9	H8	0.03	108	0.04	4	本発明
506	AD−11	H11	0.03	108	0.04	4	本発明
507	AD−13	H14	0.03	108	0.04	5	本発明
508	AD−15	H16	0.03	108	0.04	5	本発明
509	AD−17	H18	0.03	108	0.04	5	本発明
510	AD−19	H20	0.03	108	0.04	5	本発明

【0096】

本発明のアミン化合物および架橋剤を用いると、写真特性においてカブリが低く、保存性に優れ、傷の付きにくい熱現像感光材料を得ることが出来る。

【0097】

【発明の効果】

本発明により、高い画像濃度と、好ましいコントラストを有する高画質の画像が得られ、しかも高湿度下の保存安定性がよく、更に傷の付きにくい熱現像感光材料を提供することができた。

[0096]

When amine compound and crosslinking agent of this invention are used, fog is lowin photographic behavior, is superior in storage property, can acquire photothermographic material to whichdamage is difficult to be done.

[0097]

[Effects of the Invention]

By this invention , high image density and, image of high image quality whichpossesses desirable contrast was acquired, furthermore storage stability under high humidity was good, furthermore it was possible to offer the photothermographic material to which damage is difficult to be done.